

Bioinspirierte Sauerstoffaktivierung an
Bis(benzimidazolyl)basierten Kupfer(I)komplexen und
Spektroskopische Studien an Bis(benzoxazolyl)
Kupfer(II)-Verbindungen

Dissertation

Zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades „Doctor rerum naturalium“ der Georg-August-
Universität Göttingen

Im Promotionsprogramm GAUSS der Georg-August University School
of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Anna Kölpin

aus Jenakiewo/Ukraine

Februar 2021

Bioinspirierte Sauerstoffaktivierung an
Bis(benzimidazolyl)basierten Kupfer(I)komplexen und
Spektroskopische Studien an Bis(benzoxazolyl)
Kupfer(II)-Verbindungen

Dissertation

Zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades „Doctor rerum naturalium“ der Georg-August-
Universität Göttingen

Im Promotionsprogramm GAUSS der Georg-August University School
of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Anna Kölpin

aus Jenakiewo/Ukraine

Februar 2021

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. F. Meyer, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. I. Siewert, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:

Prof. Dr. F. Meyer, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:

Prof. Dr. I. Siewert, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. D. Stalke, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. M. Alcarazo, Institut für Organische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Jun.-Prof. Dr. N. Kunkel, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Dr. C. Sindlinger, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.21, 11:00 Uhr

1 Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	xv
Verbindungsverzeichnis.....	xix
I. Einführung.....	1
1 Einleitung.....	3
2 Koordinationseigenschaften des Kupfers.....	3
3 Metalloenzyme mit Kupferzentren.....	4
3.1 Plastocyanin (Elektronentransfer).....	6
3.2 Hämocyanin (Sauerstofftransport).....	7
3.3 Tyrosinase (Oxygenierung).....	8
4 Cu/O ₂ Bindungsmodi.....	11
5 Modellkomplexe.....	13
5.1 ^s P-Komplex.....	13
5.2 O-Komplex.....	15
5.3 ^s P und O Gleichgewicht.....	17
6 Organische Solarzellen.....	19
6.1 Historischer Exkurs.....	19
6.2 Aufbau und Funktionsweise.....	21
6.3 Effizienzparameter.....	23
6.4 Bestandteile der Farbstoffzelle.....	24
6.4.1 Photoelektrode.....	24
6.4.2 Farbstoff.....	25
6.4.3 Elektrolytlösung.....	29
7 Bis(oxazolin)-Ligand.....	35
II. Bis(benzoxazolyl)-Ligand.....	39
8 Motivation.....	41
9 Ergebnisse und Diskussion.....	43
9.1 Bis(benzo[<i>d</i>]oxazol-2-yl)methan (^H L ^{Box}).....	43
9.2 Synthese und Charakterisierung der Cu ^I -Komplexe.....	43

9.3	Kupplungsprodukt (L ^{Box}) ₂	47
9.4	Übersicht der Verbindungen	51
9.5	2,2'-(Phenylmethylen)bis(4-methylbenzo[d]oxazol) (L ^{Box})	51
9.6	Deprotonierte Spezies Na(L ^{Box}) ^{-H}	57
9.7	Synthese und Charakterisierung von Cu ^I L ^{Box}	60
9.8	Übersicht der Komplexe	71
9.9	Synthese und Struktur des Cu ^{II} (L ^{Box}) ₂ ^{-2H}	71
9.10	Reduzierte deprotonierte Cu ^I -Spezies Cu ^I (L ^{Box}) ₂ ^{-2H}	85
9.11	Oxidierter Spezies Cu ^{II} (L ^{Box*})(L ^{Box}) ₂ ^{-2H}	91
9.12	Protonierte Spezies Cu ^{II} (L ^{Box}) ₂	96
9.13	Synthese der reduzierten und protonierten Spezies Cu ^I (L ^{Box}) ₂	107
9.14	Reduzierte und monodeprotonierte Spezies Cu ^I (L ^{Box}) ₂ ^{-H}	114
10	Zusammenfassung und Ausblick	117
III.	Bis(benzimidazolyl)-Ligand	121
11	Motivation.....	123
12	Ergebnisse und Diskussion	125
12.1	4,4-Bis(benzimidazol-2-yl)heptan (L ^{Im}).....	125
12.2	Synthese und Charakterisierung von Cu ^I L ^{Im}	126
12.3	Cu ^{II} ₂ (μ-η ² :η ² -peroxo) (S ^P).....	127
12.4	Cu ^{III} ₂ (μ-oxo) ₂ (O)	134
12.5	S ^P /O Gleichgewicht.....	136
12.6	Cu ^{II} ₂ (L ^{Im} μ-OH) ₂ Komplex	140
12.7	Cu ^{II} (L ^{Im}) ₂	142
13	Zusammenfassung und Ausblick	149
IV.	Experimentalteil.....	153
14	Arbeitstechniken und analytische Methoden.....	155
15	Ligandsynthese und organische Verbindungen	157
15.1.1	2,2'-(Phenylmethylen)bis(4-methylbenzo[d]oxazol)	157
15.1.2	<i>o</i> -Phenylendiamin Dihydrochlorid	157
16	Komplexsynthese	158

16.1.1	$\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})^{-\text{H}}$	158
16.1.2	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$	158
16.1.3	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$	159
16.1.4	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$	159
16.1.5	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{2\text{H}}$	160
16.1.6	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$	160
16.1.7	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$	160
16.1.8	μ - η^2 : η^2 -Peroxdikupfer(II)-Komplex (^{SP})	161
16.1.9	bis(μ -oxo)-Dikupfer(III)-Spezies (O)	161
16.1.10	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$	162
17	DFT-Rechnungen	163
18	Kristallographie	173
19	Literatur	181
20	Anhang	191
	Danksagung	197

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Asp	Aspartat
Ar	Aryl
[BArF] ⁻	Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat-Anion
ber.	berechnet
Box	Bis(oxazolin) /Bis(benzoxazolyl)
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>c</i>	Konzentration
CT	<i>Charge-Transfer</i>
CDCl ₃	Deuteriochloroform
CD ₂ Cl ₂	deutertes Dichlormethan
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
CV	Cyclovoltammogramm
Cys	Cystein
δ	chemische Verschiebung
<i>d</i>	Schichtdicke
d	Tag(e)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DSC	<i>dye-sensitized solar cell</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHICA	5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure
DMSO- <i>d</i> ₆	deutertes Dimethylsulfoxid
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>

ϵ	molarer Extinktionskoeffizient
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	<i>equivalent(s)</i>
ESI	<i>Elektrospray-Ionisation</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alia</i>
EtCN	Propionitril
exp.	experimentell
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
h	Stunde(n)
HBArF	Diethyloxoniummethoxyethan-Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat
His	Histidin
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupated Molecule Orbital</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
HR-MS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie (<i>high-resolution</i>)
Im	Imidazol
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
λ_{\max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
LM	Lösungsmittel

LMCT	<i>Ligand-to-Metal Charge-Transfer</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecule Orbital</i>
M	Molekulargewicht
[M]⁺	Molekülion
MeCN	Acetonitril
Me	Methyl
Met	Methionin
MLCT	<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zur Ladung
nacnac	1,3-Diketimin
Na^tOBu	Natrium- <i>tert</i> -butanolat
NMR	Kernspinresonanz, <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
O	Bis(μ -oxo)dikupfer Komplex
PCET	<i>Proton Coupled Electron Transfer</i>
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
R	Rest
RT	Raumtemperatur
^sP	μ - η^2 : η^2 -Peroxodikupfer(II) Komplex
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy Radikal
TEMPOH	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-hydroxyl
Tyr	Tyrosin
THF	Tetrahydrofuran
UV-vis	Ultravioletter/sichtbarer Spektralbereich

Verbindungsverzeichnis

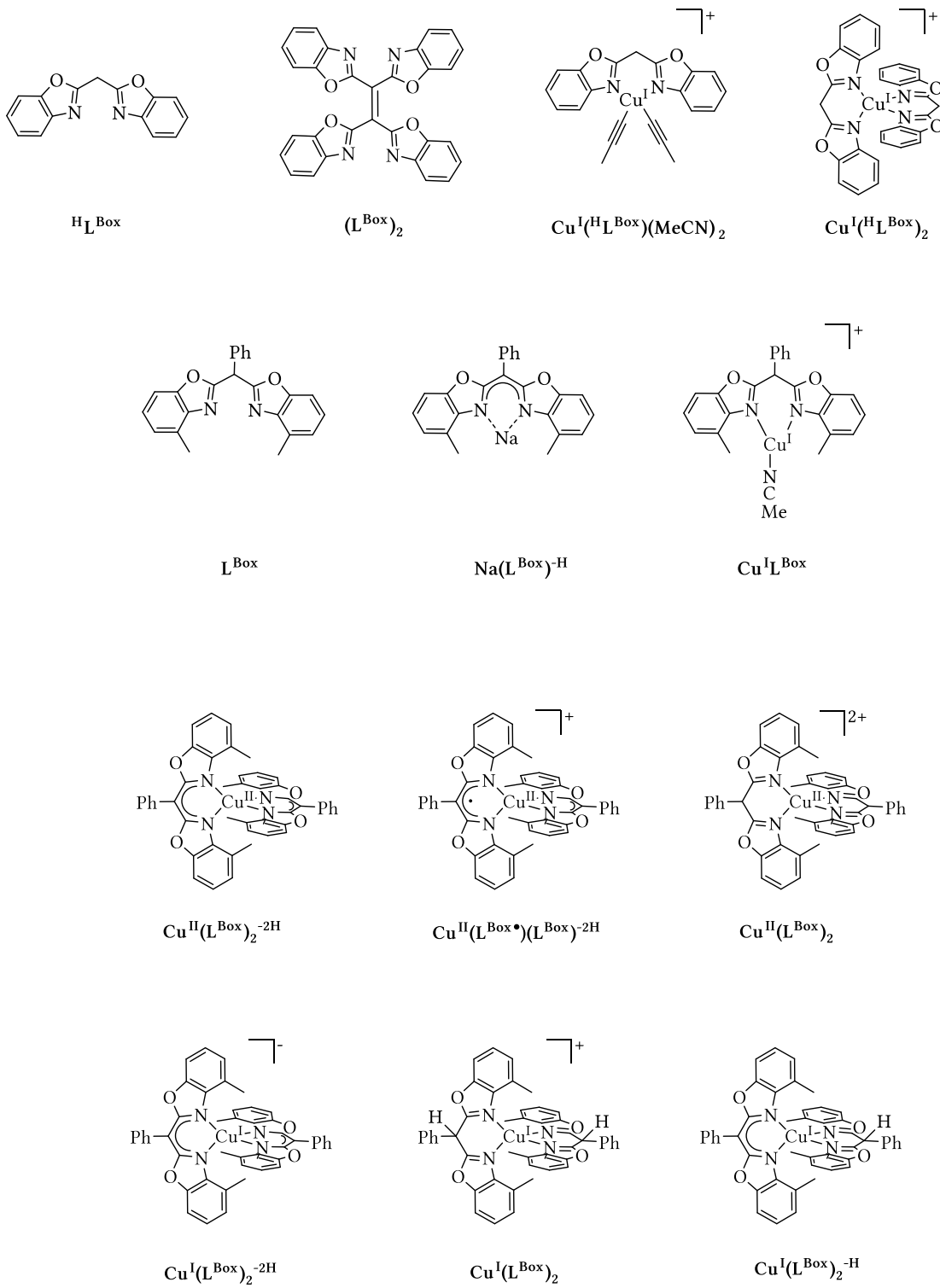


Abbildung 0.1: Synthetisierte Verbindungen mit Bis(benzoxazolyl)liganden.

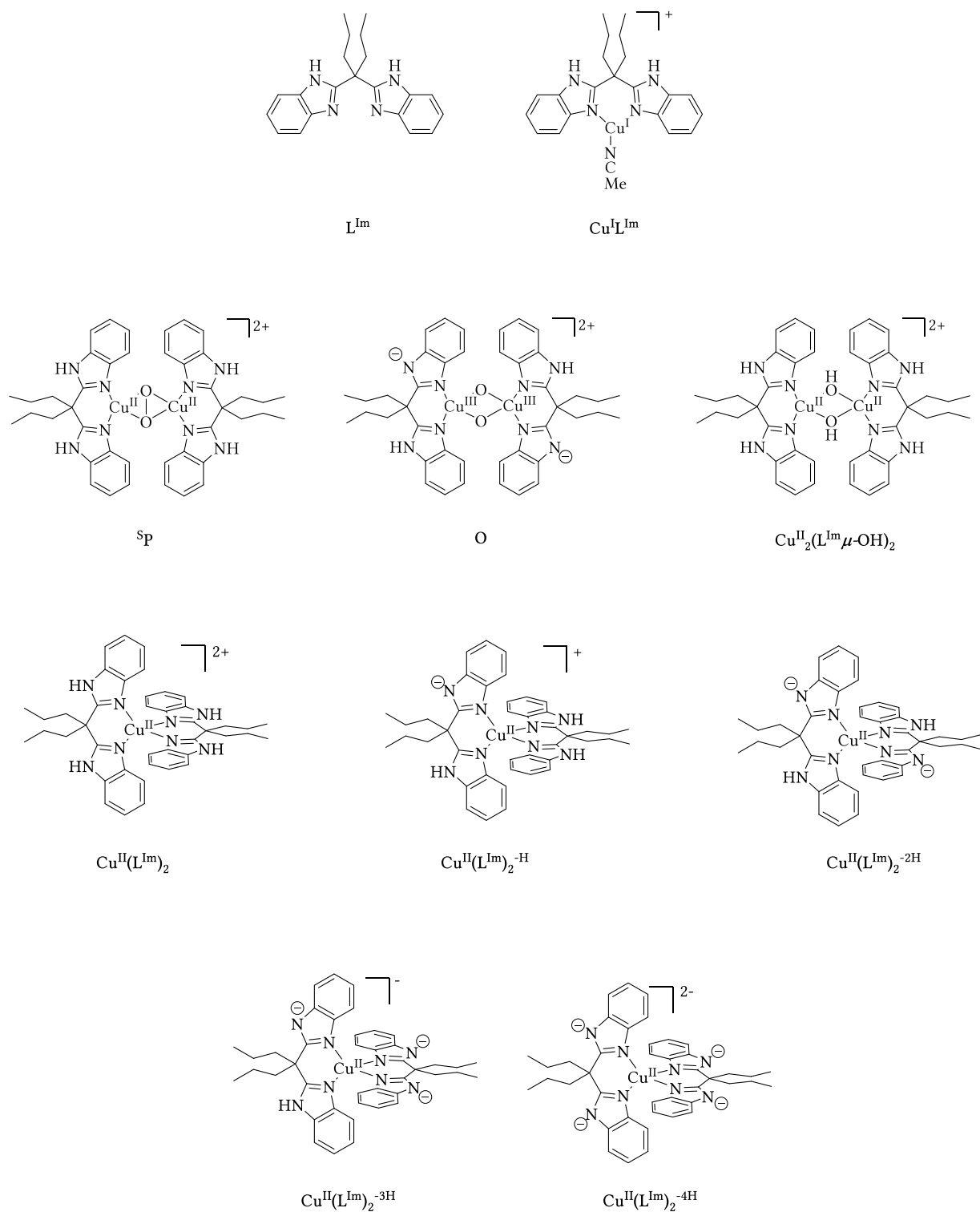


Abbildung 0.2: Synthetisierte Verbindungen mit Bis(benzimidazolyl)liganden.

I. Einführung

1 Einleitung

Im Allgemeinen weisen Metalloenzyme ein aktives Zentrum auf, welches meist selektiv Reaktionen katalysiert (*vide infra*)^[1]. Dabei sind die effiziente Aktivierung von kleinen Molekülen wie z.B. CO, CO₂, H₂, N₂ oder O₂ unter möglichst milden Bedingungen gepaart mit einer unübertroffenen Substrat-, Regio- und Stereoselektivität Vorteile der „natürlichen Katalyse“,^[2] gegenüber der heterogenen Industriekatalyse wie z.B. dem Haber-Bosch-Verfahren^[3]. Da diese Reaktionen, beziehungsweise deren Reaktionsmechanismus an den Enzymen, selbst nur selten direkt untersucht werden können, ist die Erforschung von entsprechenden Modellverbindungen und deren Reaktivität Thema zahlreicher bioanorganischer Arbeitsgruppen.^[4-6] Durch die Verbesserung spektroskopischer Analytik sowie die Entwicklung neuartiger gekoppelter Methoden ermöglichen neue Einblicke in die Reaktivität dieser Modellkomplexe und können dazu beitragen den Reaktionsmechanismus zu vervollständigen.^[7,8]

Eisen- und kupferhaltige Proteine sind in biologischen Systemen besonders weit verbreitet.^[9,10] Unter anderem sind diese an biochemischen Prozessen, wie der Reduktion von Stickstoffoxiden (NO₂⁻, N₂O), der Aktivierung von Sauerstoff, sowie an Elektronentransfer oder Oxidationsreaktionen beteiligt.^[9,11]

In den folgenden Kapiteln soll speziell auf die Rolle der Kupferproteine und deren Modellverbindungen eingegangen werden. Hierbei soll ein Fokus auf die reversible Bindung von Sauerstoff an Kupferkomplexe gelegt werden.

2 Koordinationseigenschaften des Kupfers

Kupfer ist ein 3*d*-Übergangsmetall, welches abhängig von seiner Ligandenumgebung und Oxidationszahl unterschiedliche Koordinationsgeometrien ausbilden kann. Kupfer(I)-Verbindungen besitzen eine *d*¹⁰-Elektronenkonfiguration, sind diamagnetisch und in der Regel farblos.^[7] Hierbei gibt es natürlich Ausnahmen bei denen durch die Koordination von bestimmten Liganden intensive Charge-Transfer-Übergänge entstehen.^[6] Nach dem HSAB-Konzept (*hard and soft acids and bases*)^[12] ist das Kupfer(I)-Ion relativ „weich“ und hat eine höhere Affinität zu weicheren Schwefel- oder Stickstoffliganden wie z.B. bei Pyridinen, Imidazolen und Nitrilen. Neben den elektronischen Eigenschaften der Liganden wird die Koordinationsgeometrie der Kupfer(I)-Komplexe durch sterische Faktoren beeinflusst. In Abhängigkeit von der Sterik kann eine lineare (KZ = 2), trigonal-planare (KZ = 3) oder pseudotetraedrische (KZ = 4) Koordination beobachtet werden.^[6,13]

Kupfer(II)-Verbindungen weisen eine *d*⁹-Elektronenkonfiguration auf, was wiederum in einem paramagnetischen Verhalten dieser Komplexe resultiert. Aufgrund von *d-d*-Übergängen haben diese oft eine blaue oder grüne Farbe. Gegebenenfalls können die Komplexe durch CT-Übergänge bedingt eine rote oder braune Farbe annehmen.^[14,15]

Im Gegensatz zu Kupfer(I)- hat das Kupfer(II)-Ion einen geringeren Ionenradius und ist daher eine stärkere Lewisäure. Aufgrund der höheren Ladung/Oxidationsstufe besitzt Kupfer(II) einen härteren Charakter und wird durch tertiäre, aliphatische oder aromatische Amine sowie durch Anionen stabilisiert.^[14,15]

Entsprechend der minimierten Ligandenfeldstabilisierungsenergie und des starken Jahn-Teller-Effekts bevorzugt Kupfer mit der Oxidationsstufe +II eine verzerrt-oktaedrische (KZ = 6) oder quadratisch-planare (KZ = 4) Koordinationsumgebung. Für eine Koordinationszahl von 5 sind trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Geometrien zu erwarten.^[14,15]

Das Kupferzentrum in Metalloenzymen kann von unterschiedlichen Aminosäuren (Abbildung 2.1) koordiniert werden.^[7] In der Tyrosinase stabilisiert der Imidazolring des Histidins (His) sowohl Kupfer(I) als auch Kupfer(II).^[16,17] Zudem kann das Kupfer-Ion von beiden Stickstoffatomen des Imidazols (δ -N oder ϵ -N, abhängig vom Protein) gebunden werden.^[6] Tyrosin als eher untypischer Ligand bindet im Enzym Galactose-Oxidase an das Kupfer.^[18] In Speicher- und Kupfertransportproteinen stabilisiert die Thiolatgruppe des Cysteins die Oxidationsstufe I, wohingegen in Elektronentransfer-Proteinen oft zusätzlich die Thioethergruppe des Methionins an das Kupfer(I)-Ion koordiniert.^[6,19,20]

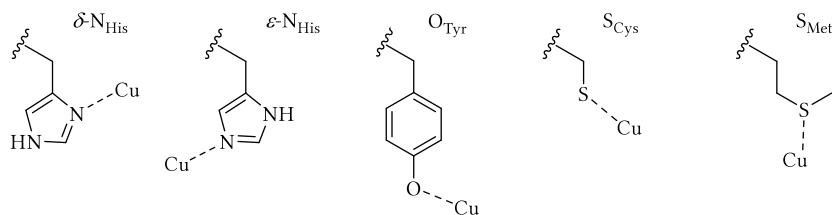


Abbildung 2.1: Biologische Liganden des Kupferions.^[6]

3 Metalloenzyme mit Kupferzentren

Aufgrund ihrer strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften wurden kupferhaltige Proteine in verschiedene Klassen oder Typen eingeteilt, welche auch als „klassische“ Kupferzentren bezeichnet werden.^[15]

Durch die Verbesserung der kristallographischen und spektroskopischen Methoden wurde eine weitere Klassifizierung basierend auf der Oxidationsstufe des Kupfers im Ruhezustand des Enzyms entwickelt.^[8] Dadurch lassen sich mittlerweile sieben Typen der kupferhaltigen Metalloproteine voneinander unterscheiden.^[11,21] Diese Typen sollen im folgenden Abschnitt genauer beschrieben werden:

Typ 1: Diese sind mononuklear wobei das Kupferzentrum von zwei Histidin-, einen Cystein- und einen schwach koordinierenden weiteren Liganden, z.B. Methionin umgeben ist. Durch die intensive

dunkelblaue Farbe im oxidierten Zustand, die durch den LMCT-Übergang $S_{Cys} \rightarrow Cu^{II}$ verursacht wird, werden diese auch als „blaue“ Kupferproteine bezeichnet. Typ 1 Kupferproteine wie Plastocyanin sind allgemein für einen reversiblen Elektronentransfer ($Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^-$) verantwortlich.^[6,21]

Typ 2: Das Kupferzentrum wird von gemischten N/O-haltigen Liganden koordiniert wodurch die oxidierte Form eine quadratisch planare Geometrie aufweist. Im Gegensatz zu den Typ 1 Kupferproteinen, besitzen diese eine hellblaue Farbe, welche durch den $d-d$ -Übergang zu erklären ist. Dieser ist weniger intensiv als der LMCT-Übergang $S_{Cys} \rightarrow Cu^{II}$, der durch einen leicht oxidierbaren schwefelhaltigen Liganden in der Koordinationssphäre ermöglicht wird. Die Typ 2 Kupferenzyme dienen als Oxidasen, Oxygenasen oder Dismutasen. Wegen ihrer ESR- und UV-vis spektroskopischen Eigenschaften, die den Kupfer(II)-Komplexen ähneln, werden sie auch als „normale“ Kupferproteine“ bezeichnet.^[7,21]

Typ 3: Diese Kupferenzyme enthalten eine zweikernige Kupfereinheit, wobei jedes Metallzentrum von drei Histidin-Stickstoffdonoren umgeben wird. Sie fungieren als Sauerstofftransporter oder wirken als Oxygenasen und Oxidasen. Aufgrund der starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen beiden Kupferzentren in der *oxy*-Form zeigen sie kein ESR-Signal.^[21]

Typ 4: Diese Kupferproteine bestehen aus einem Typ 2 und einem Typ-3-Kupferzentrum, welche ein Trimer bilden. Durch diese Struktur wird die Vierelektronenreduktion des molekularen Disauerstoffs zu Wasser begünstigt. Des Weiteren umfasst dieser Typ sogenannte Multikupferoxidasen (Tetramere), welche zusätzlich ein Kupferzentrum vom Typ 1 aufweisen.^[21]

Cu_A: Die Cofaktoren bestehen im aktiven Zentrum der Proteine aus zwei Kupferatomen, die in der oxidierten Form jeweils eine formale Ladung von +1.5 besitzen. Eines der Kupferatome wird durch Histidin und Methionin koordiniert, welches wiederum mit dem anderen Kupferzentrum über zwei verbrückenden Cysteinseitenketten verbunden ist. Das zweite Kupferatom selbst wird durch Histidin und das Carbonyl-O-Atom eines Aspartats stabilisiert.^[8,21]

Cu_B: Die Kupferzentren sind Bestandteil der Cytochrom *c*-Oxidase, dabei katalysieren sie die Vierelektronenreduktion von Disauerstoff zu Wasser. Drei Histidin-Liganden koordinieren das Kupferion trigonal planar. In der oxidierten Form sind Häm-Fe^{III} und Cu^{II} antiferromagnetisch miteinander gekoppelt und ESR-inaktiv.^[21]

Cu_Z: Diese Zentren sind Teil der N₂O-Reduktase und an der Reduktion von N₂O zu N₂ beteiligt. Sie enthalten einen Cluster aus vier Kupferatomen, die wiederum von sieben Histidin-Seitenketten umgeben sind. Alle Kupferzentren sind durch ein verbrückendes anorganisches Schwefelatom miteinander verbunden.^[8,21]

Da sich diese Arbeit mit der Redoxchemie mononuklearer Kupfer-Komplexe (Kapitel 9) und der Sauerstoffaktivierung und Übertragung mittels dinuklearer Komplexe beschäftigt (Kapitel 12), wird auf bestimmte Kupferproteine, die diese Funktionen erfüllen, in weiteren Kapiteln Bezug genommen.

3.1 Plastocyanin (Elektronentransfer)

Die „blauen“ Kupferproteine sind für den reversiblen Elektronentransfer verantwortlich. Einige Vertreter dieser Klasse sind Plastocyanin, Azurin und Amicyanin.^[6]

Da Plastocyanin an der Photosynthese beteiligt ist, kann es in Algen und grünen Pflanzen nachgewiesen werden. Die erste Kristallstrukturanalyse von Plastocyanin wurde 1978 mit einer Auflösung von 2.7 Å von COLMAN *et al.* publiziert.^[19] Das aktive Zentrum (Abbildung 3.1) enthält ein Kupferzentralatom, umgeben von zwei Histidinresten, einem Cysteinat- und Methionin-Ligand. Diese bilden eine verzernte Tetraedergeometrie um das Cu^{II}-Ion.^[22]

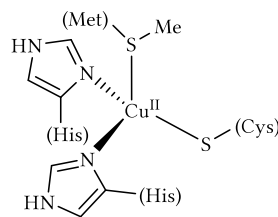


Abbildung 3.1: „Blaue Kupferproteine“ – Plastocyanin.^[19]

Die charakteristische Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ der oxidierten Form des Plastocyanin weist einen hohen Extinktionskoeffizienten von $\sim 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf, der durch den intensiven CT-Übergang $\text{S}_{\text{Cys}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ verursacht wird. Durch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin zweier Kupferisotope ^{63}Cu und ^{65}Cu kommt es bei parallel Komponente zu einer sehr geringeren Hyperfeinaufspaltung $A_{\text{H}} = 65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu den „normalen“ Kupfer(II)-Komplexen ($A_{\text{H}} > 130 \text{ cm}^{-1}$) ist die Hyperfeinkopplung kleiner, diese wird durch die hohe Kovalenz der Cu-S-Bindung in Cu-S bindenden Molekülorbital verursacht. Dabei erfolgt die Spinlokalisation nicht nur am Kupferzentrum.^[19,20,22]

Die kristallographische Röntgenstrukturanalyse des Plastocyanins aus *Populus nigra* (Schwarz-Pappel) ergab ebenfalls, dass durch die Koordination aller Liganden eine verzernte Tetraedergeometrie am Kupferatom beobachtet werden kann. Die Bindungsabstände (Cu-N, Cu-S) der oxidierten Cu^I- und reduzierten Cu^{II}-Spezies sind in der Tabelle 3.1 einander gegenübergestellt.^[23]

Tabelle 3.1: Bindungsabstände in Plastocyanin aus der Schwarz-Pappel, reduzierte und oxidierte Form.

	Cu ^I	Cu ^{II}
Auflösung (Å)	1.06	1.00
Code	4DPC	4DP9
Cu-N _{His} H37 (Å)	1.98	1.97
Cu-N _{His} H87 (Å)	2.10	2.02
Cu-S _{Cys} (Å)	2.18	2.17
Cu-S _{Met} (Å)	2.71	2.76

Im reduzierten und oxidierten Zustand ist der Abstand des Cu-S_{Cys} vergleichsweise kurz, wodurch eine starke kovalente Bindung gekoppelt mit einer Wechselwirkung des Elektronenspins zwischen Kupfer(II) und Schwefelliganden zustande kommt. Im Gegensatz dazu ist der Cu-S_{Met} Abstand deutlich länger weshalb das aktive Zentrum andere Redox- und Koordinationseigenschaften besitzt. Gleichzeitig bleibt die Koordinationsgeometrie bei beiden Redox-Zuständen fast unverändert, wodurch die Reorganisationsenergie minimiert und ein rascher Elektrontransfer ermöglicht wird (Entatischer Zustand^[24]). Das elektrochemische Potential E° des Plastocyanins beträgt 0.37 V.^[19,23]

3.2 Hämocyanin (Sauerstofftransport)

Alle höheren Lebewesen auf der Erde benötigen Sauerstoff. Generell existieren drei unterschiedliche Proteinarten, um Sauerstoff aufzunehmen und zu transportieren. Eine davon ist Hämoglobin, welches eine Häm-Gruppe enthält, die der Bindung von, was zur Mobilisation des molekularen Sauerstoffs bei Menschen und anderen Wirbeltieren dient.^[25] Bei den marinen wirbellosen Tieren übernimmt diese Aufgabe Hämerythrin, bestehend aus einem dinuklearen Eisenzentrum mit fünf koordinierenden Histidinliganden und einer doppelt verbrückten Carboxylatkette (Aspartat und Glutamat) sowie verbrückten Hydroxidliganden.^[26] Der dritte und letzte Vertreter dieser Proteine ist Hämocyanin in dessen aktiven Zentrum, anders als beim Hämoglobin oder Hämerythrin, ein Kupferatom zu finden ist.^[7]

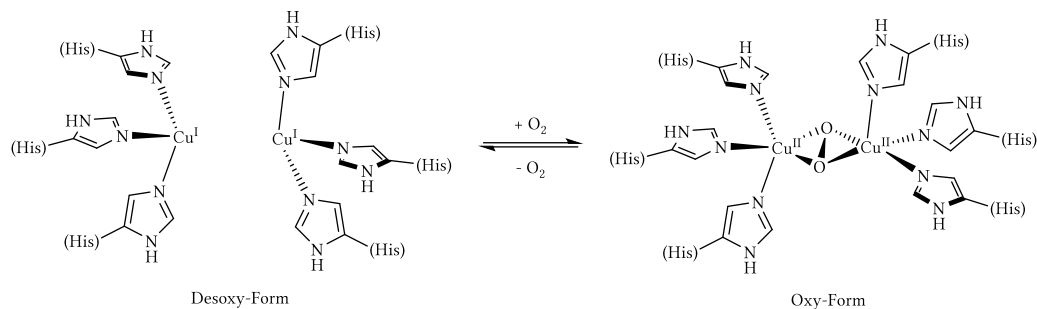
Hämocyanin (Hc) gehört zu den Typ 3 Kupferproteinen ist vertreten bei den verschiedenen Arten (Abbildung 3.2) von Mollusken, wie Tintenfischen, Schnecken, Muscheln, sowie Arthropoden (Insekte, Tausendfüßer, Krebse und Spinnen).^[5,27,28]



Abbildung 3.2: Lebewesen, die Hämocyanin für den Sauerstofftransport nutzen (von links nach rechts): Gewöhnlicher Tintenfisch (*Sepia officinalis*), Einsiedlerkrebs (*Coenobitidae*), Tausendfüßer (*Spirostreptus Seychellarum*).

Das aktive Zentrum in der farblosen Desoxy-Form, bestehend aus zwei ungesättigten Kupfer(I)-Einheiten wird jeweils durch einen schwach und zwei stark koordinierende Histidinreste am Proteingerüst gebunden (Abbildung 3.1, links). Die beiden Kupfer(I)-Zentren liegen sehr weit auseinander, der Abstand beträgt hierbei $4.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

Der molekulare Sauerstoff wird durch Oxidation der Cu(I)-Zentren reaktiv gebunden, wobei der gebildete Peroxid-Ligand eine ungewöhnliche *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Bindungsweise eingeht. Dabei reduziert sich der Abstand Cu–Cu auf 3.6 \AA .^[29]

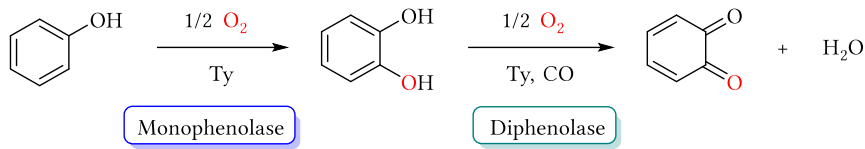


Schema 3.1: Desoxy- und Oxy-Form des Hämocyanins.^[7]

Die Oxy-Form des Hämocyanins zeichnet sich durch eine intensive Absorptionsbande bedingt durch LMCT-Übergänge ($\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$) im UV-Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$ ($\epsilon = \sim 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und eine zweite Bande im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ($\epsilon = \sim 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) aus.^[30] Die letztere Absorption ist für die blaue Farbe des oxidierten Hämocyanins verantwortlich. Diese konnte auch bei der Isolierung des Blutes von Pfeilschwanzkrebsen beobachtet werden.^[6] Die O–O-Streckschwingung liegt in Resonanz-Raman-Spektrum bei $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$.^[22] Aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung ($-2J > 600 \text{ cm}^{-1}$) der Kupferkerne sind diese ESR-inaktiv.^[31]

3.3 Tyrosinase (Oxygenierung)

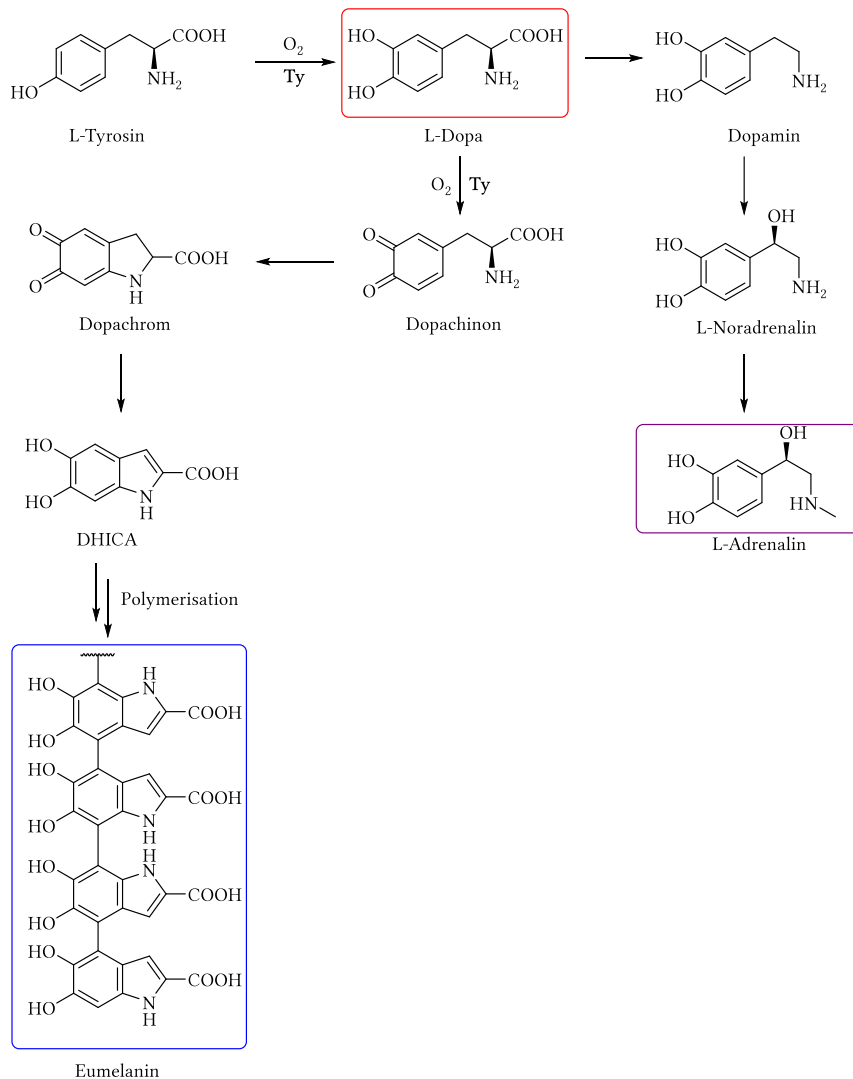
Die Familie der Typ 3 Kupferproteine - die unter anderem die Tyrosinase (Ty) und Catechol-Oxidase (CO) umfasst - besitzen das gleiche *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ Bindungsmuster wie Hämocyanin (Hc). Die wichtige Aufgabe der Tyrosinase (Schema 3.2) besteht in der Hydroxylierung von Phenolen zu *ortho*-Diphenolen (Monooxygenase/Creolase-Reaktion) und deren weiterführende Oxidation zu *ortho*-Chinonen (Oxidase/Catecholase). Die strukturell verwandte Catechol-Oxidase katalysiert hingegen ausschließlich die Oxidation der Catechole zu Chinonen.^[6,32]



Schema 3.2: Katalytische Oxidation von Phenolen und Catecholen durch Tyrosinase.^[6]

Tyrosinase kommt bei unterschiedlichen Lebensformen wie Bakterien, Pflanzen, Pilzen, Arthropoden und Säugetieren vor. Dabei ist das Enzym an der Biosynthese wichtiger Neurotransmitter und Hormone wie die Oxidation von Phenylalanin zu Adrenalin beteiligt (Schema 3.3).^[15,33]

Des Weiteren ist Tyrosinase auch für die Haut- und Haarpigmentierung verantwortlich. Bei der Beschädigung einer Pflanzenzelle kommt es durch das doppelkernigen Kupferprotein (Ty) zu einer enzymatischen Bräunung. Diese ist auf die oxidative Reaktion der Brenzkatechinderivate zu den stark lichtsensiblen *ortho*-Chinonen, die mittels Polymerisation zu Melanin reagieren, zurückzuführen (Schema 3.3).^[33,34]



Schema 3.3: Bildung von L-Dopa und daraus resultierende Biosynthese von L-Adrenalin und Eumelanin.^[15,34]

Mechanismus

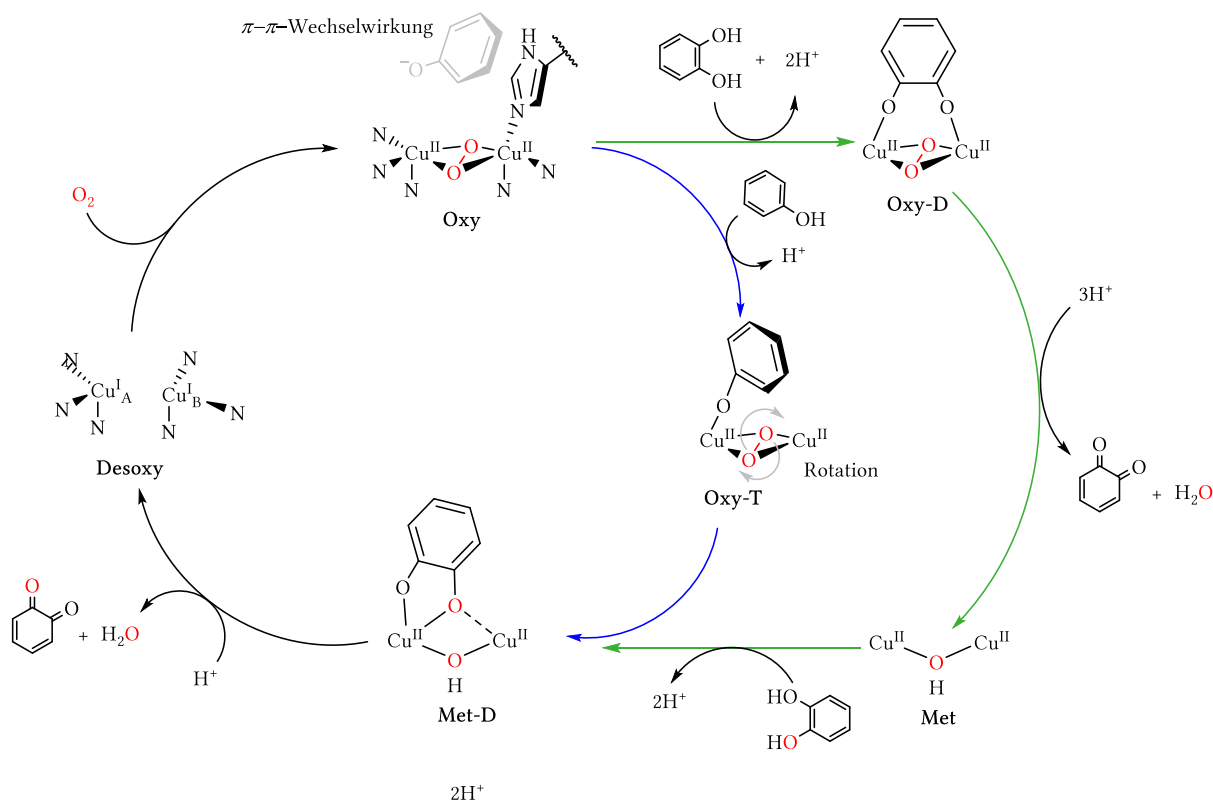
In den letzten Dekaden hat die kristallographische Untersuchung der katalytischen Mechanismen von Tyrosinase deutlich an Interesse gewonnen. Dementsprechend konnte die erste Kristallstruktur dieses Enzyms in 2006 von SUGIYAMA *et al.* aus *Streptomyces castaneoglobisporus* bei einer Auflösung von 1.20 Å gezeigt werden. Der Abstand zwischen beiden Kupferkernen in Oxy-Form beträgt 3.48 Å. In der ruhenden Met-Form sind die beiden Cu^{II}-Zentren 3.72 Å voneinander entfernt. In der reduzierten Form verlängert sich die Cu^I-Cu^I-Bindung und liegt bei 4.14 Å.^[35,36] Schließlich gelang es ROMPEL *et al.* im Jahre 2015 eine Kristallstruktur der pflanzlichen Tyrosinase in ihrer aktiven Form zu zeigen. Das Enzym *j*TYR konnte aus den Wallnussblättern isoliert und aufgereinigt werden. Der Cu-Abstand beträgt in der ruhenden Met-Form 4.0 Å (Auflösung 1.8 Å). Die Kupferionen sind über ein Lösungsmittelmolekül miteinander verbunden, dabei handelt sich wahrscheinlich um ein Hydroxidion. Weiterhin konnte auch gezeigt werden, dass die Aminosäuren, die sich in der Nähe von aktiven Zentrum befinden die Aktivität des Enzyms beeinflussen können.^[37]

Mittels kinetischer Studien, spektroskopischer sowie kristallographischer Daten und quantenmechanischer Berechnungen (DFT), wurde ein Katalysezyklus (Schema 3.4) vorgeschlagen, in welchem zwei Teilzyklen basierend auf der Monophenolase (blau) und der Diphenolase (grün) enthalten sind.

Der erste Schritt in der Diphenolase ist die Bindung des Disauerstoffmoleküls an das dimere Kupferzentrum der Tyrosinase (**Desoxy**-Form). In dieser Form liegt das Sauerstoff als verbrückendes Peroxid *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ zwischen den beiden Metallkernen vor. Dabei entspricht die beobachtete Struktur des kupferhaltigen Hämocyanin, welches zuvor bereits in Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Darauf erfolgt die Koordination des *ortho*-Catechols an eines der Cu^{II}-Zentren unter Abspaltung zweier Protonen. Weil der Bindungsmodus des Peroxids ansonsten unverändert bleibt, wird dieser Zustand als **Oxy-D** bezeichnet. Im folgenden Teilschritt wird Catechol unter Wasserabspaltung zum *ortho*-Chinon durch eines der Peroxid-Sauerstoffatome oxidiert. Daraufhin bildet sich die **Met**-Form in welcher die Cu^{II}-Zentren über einen OH-Liganden verbrückt werden. Durch die Reaktion der **Met**-Tyrosinase mit einem zweiten *ortho*-Catechol wird der sogenannte **Met-D** Zustand generiert. Ausgehend von diesem Zustand wird im Anschluss unter Eliminierung des *ortho*-Chinons und eines weiteren Wassermoleküls sowie der Reduktion der Cu^{II}- zur Cu^I-Form (**Desoxy**-Form) der Katalysezyklus geschlossen.

Die Monophenolase-Reaktion, welche durch die blauen Pfeile in Schema 3.4 gekennzeichnet ist, bildet zunächst analog zur Diphenolase-Reaktion eine **Oxy**-Form. Durch die $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Phenolat und Imidazolring eines Histidinligands wird die Koordination des phenolischen Substrats an das Cu_A-Zentrum gesteuert, wodurch die Bildung des **Oxy-T** Zustands ermöglicht wird. Die Rotation des Phenolsauerstoffs und des *ortho*-Kohlenstoff ermöglicht einen Angriff von letzterem am Peroxidsauerstoffatom wobei durch elektrophile aromatische Substitution abermals der **Met-D**-Zustand entsteht. Diese Reaktionsabfolge wurde durch Ermittlung des negativen Hammet-Parameters bei

unterschiedlichen Studien belegt.^[11] Unter Reduktion der Cu^{II} - zur Cu^{I} - Form sowie der Oxidation des Catechol zum Chinon und der Freisetzung eines Wassermoleküls wird die schließlich wieder die **Desoxy**-Form generiert. Die Gesamtbilanz dieser Reaktion ergibt die Oxidation des Phenols mittels eines Disauerstoffmoleküls zu Chinon unter Eliminierung eines Wassermoleküls pro Katalysedurchlauf.^[17,38,39]



Schema 3.4: Vorgeschlagener Mechanismus der katalysierten Monoxygenase bzw. Monophenolase (blauer Zyklus) und Catechol-Oxidase bzw. Diphenolase (grüner Zyklus) im Kupferprotein Tyrosinase.^[17,38,39]

4 Cu/O₂ Bindungsmodi

Unter Zuhilfenahme der synthetisierten Modellverbindungen konnten bereits vielzählige unterschiedliche Struktur motive von Cu/O_2 -Intermediaten nachgewiesen werden.^[40,41] Die meisten kupferbasierten Sauerstoffkomplexe sind nur bei tiefen Temperaturen stabil, weshalb ihre Charakterisierung mitunter sehr aufwändig sein kann. Allgemein wirkt das Sauerstoffmolekül in Kupferkomplexen als σ -Donor und π -Akzeptor-Ligand. Dies ist zum einen anhand der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zu erklären, welche Elektronendichte an das Metall abgeben und gleichzeitig Elektronendichte aus den d -Orbitalen in antibindende π^* -Orbitale aufnehmen wodurch die O-O Bindung geschwächt und folglich verlängert wird.^[40] Die unterschiedlichen Koordinationsmotive zwischen Sauerstoff und Kupfer sind in der folgenden Abbildung 4.1 dargestellt.

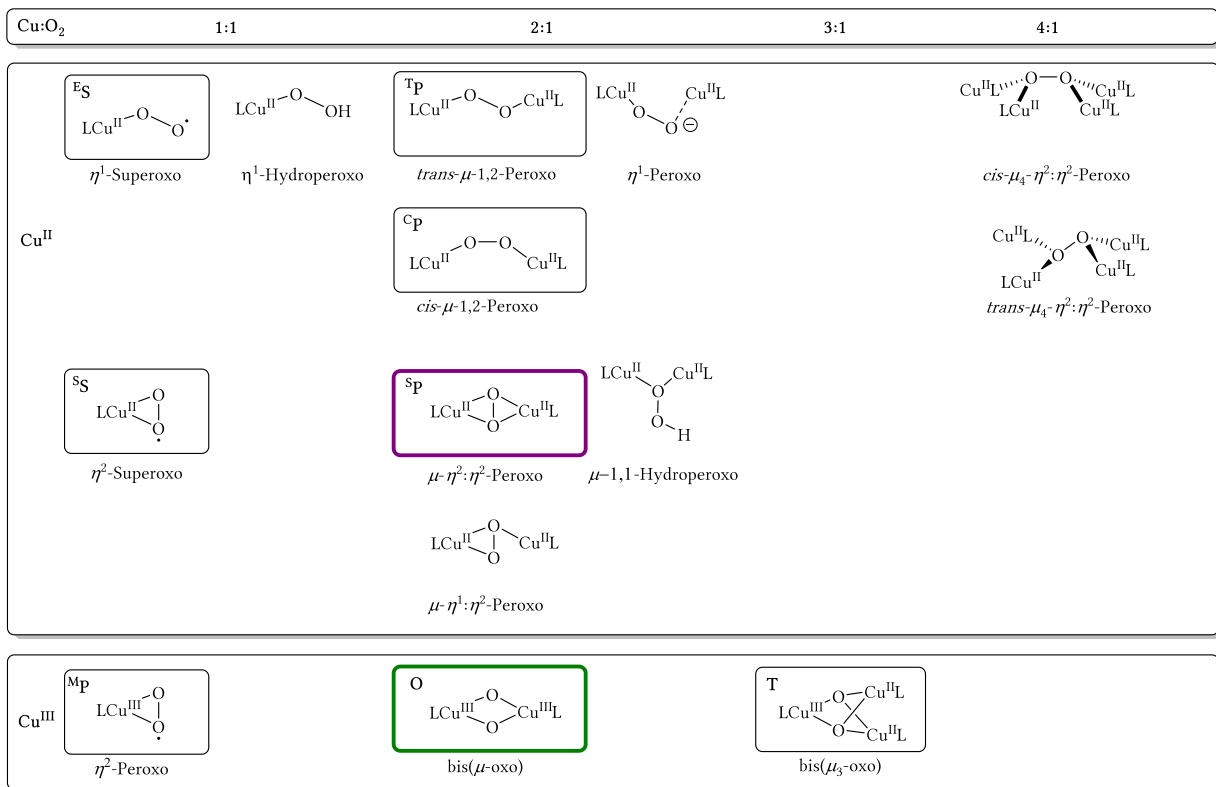


Abbildung 4.1: Mögliche Bindungsmodi der Cu/O₂ Verbindungen.^[40,41]

Cu:O₂ = 1:1

Die Kupfer-Disauerstoffverbindungen mit der Stöchiometrie 1:1 gehen entweder end-on oder *side-on* Bindungsmodi ein. Infolgedessen konnte sowohl eine end-on Superoxo-Spezies **ES**^[42-44] als auch *side-on* Cu^{II} (Superoxo) **SS**^[45,46] und Cu^{III} (Peroxo)-Spezies **MP**^[47-49] mit einer η^2 -Koordination isoliert werden. In den meisten Fällen werden diese Cu:O₂ 1:1 Verbindungen als instabile Intermediate beobachtet, die sich rasch in Dikupferkomplexe umwandeln.

Cu:O₂ = 2:1

Dinukleare Kupferkomplexe mit einer verbrückenden Peroxideinheit und einer Stöchiometrie 2:1 sind von essentieller Bedeutung für biochemische Systeme (z.B. Sauerstofftransport). Die wichtigsten Bindungsmodi dieser Kupferverbindungen mit einer Oxidationsstufe von +II sind die end-on *cis-μ-1,2-Peroxo* **CP**^[50] und *trans-μ-1,2-Peroxo*-Koordination **TP**^[51] sowie bei den *side-on* Komplexen die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo Koordination **SP**^[52,53]. Des Weiteren konnten mittels Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse mehrere bis(μ -oxo)-Spezies **O**^[54-56] nachgewiesen werden bei welchen eine Spaltung der O–O Bindung stattgefunden hat, wodurch die beiden Kupferzentren eine Oxidationsstufe von +III aufweisen.

Cu:O₂ = 3:1

Die 3:1 Komplexe bewerkstelligen die 4e⁻ Reduktion von molekularem Sauerstoff O₂ mit Hilfe ihrer drei Cu^I-Zentren. Dadurch entsteht ein gemischtvalenter trinuklearer Cluster [Cu^{II}₂Cu^{III}(μ₃-O²⁻)₂]^[57], in dem die Oxidoliganden mit allen drei Cu-Kernen verbunden sind. Dieses ungewöhnliche Bindungsmuster wird durch die quadratisch planare Geometrie um die Cu^{II}- und Cu^{III}-Kerne in Multikupferoxidasen ermöglicht.

Cu:O₂ = 4:1

Bei diesem stöchiometrischen Cu:O Verhältnis existieren sowohl eine *cis*-^[58,59] als auch eine *trans*-^[60] Koordination des Peroxidligandens an die Kupferzentren. Eine Besonderheit dieser tetranuklearen Kupferkomplexe ist ihre Stabilität bei höheren Temperaturen (Raumtemperatur).

5 Modellkomplexe

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den Kupfer-Sauerstoffverbindungen mit den Strukturmotiven **^SP** und **O**. Aufgrund dessen soll im nachfolgenden Abschnitt speziell auf deren Modellkomplexe und spektroskopische Eigenschaften eingegangen werden.

5.1 ^SP-Komplex

Seit mehreren Dekaden versuchen Forscher das aktive Zentrum von Hämocyanin bzw. Tyrosinase zu untersuchen und mittels unterschiedlicher Modellkomplexe die Reaktivität dieser nachzuempfinden.^[41] Im Jahre 1988 gelang es KARLIN *et al.* erstmals mittels Röntgenstrukturanalyse eine Dikupferdisauerstoffverbindung [(**tpa**)₂Cu₂^{II}(O₂)]²⁺ mit dem Bindungsmuster **TP** zu charakterisieren.^[51] Interessanterweise entsprach die beobachtete Sauerstoffkoordination dabei nicht der des Kupferzentrums des oxy-Hämocyanins. Ein Jahr später gelang es KITAJIMA *et al.* einen neuartigen μ-η²:η²-*side-on*-Dikupfer-Peroxo-Komplex **^SP** (Abbildung 5.1) zu isolieren und vollständig zu analysieren. Der Komplex [(**TP**^{iPr.iPr})₂Cu₂^{II}(O₂)] besteht aus einem tridentaten anionischen Hydridotris(pyrazolyl)borat (TP^{iPr.iPr}) und einer Peroxideinheit, welche die zwei Cu^{II}-Zentren verknüpft. Anhand der Röntgenstrukturanalyse konnte für diese Verbindung eine O–O Bindungslänge von 1.41 Å sowie ein von Cu–Cu Abstand 3.56 Å ermittelt werden.^[52]

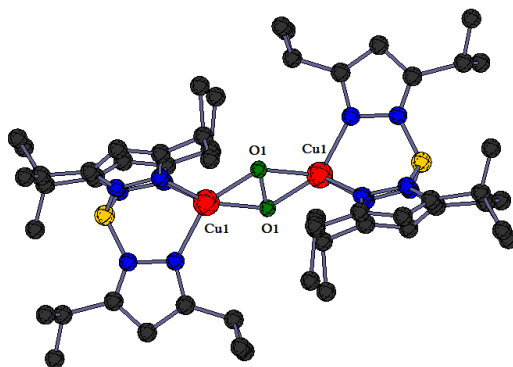


Abbildung 5.1: Festkörperstruktur des ersten isolierten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-side-on}$ -Peroxo-Dikupferkomplexes von KITAJAMA,^[52] (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). CDS Nummer: KECZEX. Farbencode: rot Kupfer; grün Sauerstoff, blau Stickstoff, gelb Bor, dunkel grau Kohlenstoff.

Im Allgemeinen stimmen die spektroskopischen Eigenschaften bzw. Daten solcher Komplexe mit dem Bindungsmuster \mathfrak{SP} der oxidierten Form des Hämocyanins gut überein. Die erste charakteristische Absorptionsbande weist eine hohe Intensität auf und liegt im ultravioletten Bereich bei ca. 340–380 nm ($\epsilon \approx 18000\text{--}21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Eine weitere Bande mit geringerer Intensität ist im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von ca. 500–550 nm ($\epsilon \approx 500\text{--}1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu beobachten. Diese Absorptionsmaxima werden durch den CT-Übergang von $\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ verursacht. Dabei geht das π_{σ}^* Orbital des Peroxids in der Cu_2O_2 Ebene eine σ -Bindung mit der symmetrischen Kombination der beiden $d_{x^2-y^2}$ Orbitale ein (Abbildung 5.2). Daraus resultiert ein energetisch höherer Übergang bei ~ 350 nm, der auch als *in plane* Übergang bezeichnet wird. Demgegenüber steht der *out plane* Übergang bei ~ 550 nm, der durch $\pi_v^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$ hervorgerufen wird, welcher durch das senkrecht zur Cu-O-O-Ebene stehende Orbital und dessen sehr schwache Wechselwirkungen mit dem Kupferion zu erklären ist.^[40,41]

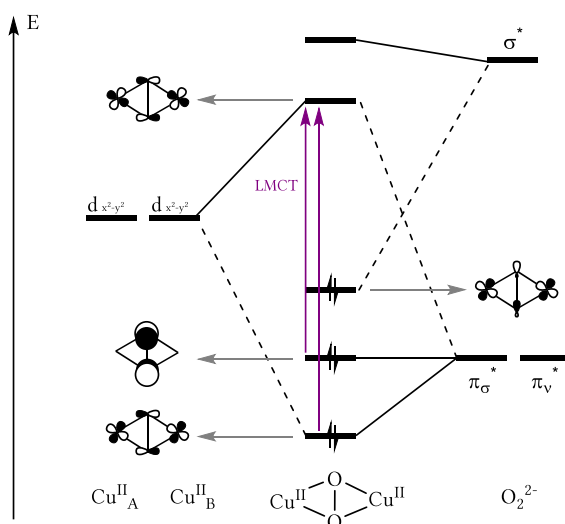


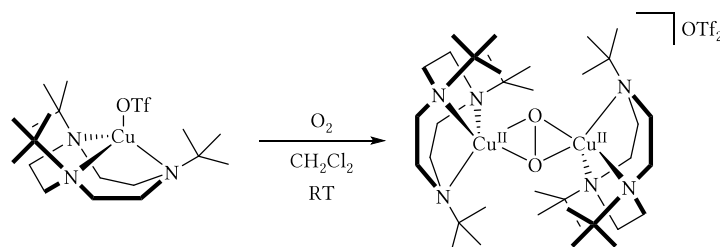
Abbildung 5.2: MO-Diagramm von $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-side-on}$ -Peroxo-Dikupferkomplex \mathfrak{SP} . Der violette Pfeil zeigt die zugeordnete CT-Übergänge, bei ~ 350 nm *in plane* $\pi_{\sigma}^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und bei ~ 550 nm *out plane* $\pi_v^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$.^[40]

Der charakteristische Cu–Cu Abstand beträgt $\sim 3.5 \text{ \AA}$ und die Bindungslänge zweier Sauerstoffatome des Peroxid-Liganden O–O $\sim 1.5 \text{ \AA}$. Jedes Kupfer(II)-Zentrum hat eine verzerrte quadratisch planare

Koordinationsgeometrie. Darüber hinaus wurde mit Hilfe von Resonanz-Raman-Spektroskopie eine Peroxid O–O-Streckschwingung bei ca. $730\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta(^{18}\text{O}_2)$ liegt um $\sim 40\text{ cm}^{-1}$) detektiert. Aufgrund der starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen den beiden Kupferkernen mit einem Spinzustand $S = 0$ ist der Peroxo-Komplex ESR-inaktiv.^[40,41]

Seit 2004 hat die Anzahl der isolierten und spektroskopisch charakterisierten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Sauerstoff-Dikupfer-Peroxo-Komplexe deutlich zugenommen. Durch diese Komplexe konnten vielseitige Erkenntnisse über den Mechanismus der aromatischen Hydroxylierung durch die Tyrosinase gewonnen werden^[41]

Ein weiteres Beispiel einer solchen $^{\text{SP}}$ Spezies wurde von SCARBOROUGH *et al.* publiziert. Dieser Komplex ist bei tiefen Temperaturen in seiner $^{\text{SP}}$ -Form stabil, kann aber durch die Variation des Ligandengerüsts, wie zum Beispiel **tbustacn** sogar bei RT ($t_{1/2} = 14\text{ h}$) in MeOH und für 9.6 d in wässriger Na_2HPO_4 Lösung nachgewiesen werden kann. (Schema 5.1)



Schema 5.1: Synthese der stabilen $^{\text{SP}}$ -Spezies mit **tbustacn**-Liganden bei RT.^[61]

Die Koordination an das Kupfer-Zentrum erfolgt über die N-Atome der Liganden (Abbildung 5.3), die zwei- bzw. dreizählig das Metallatom komplexieren können. Die isolierte $^{\text{SP}}$ -Spezies des dreizähligem Liganden **MeAN**, zeigt den längsten O–O Abstand in Vergleich zu anderen *side-on* Peroxo-Komplexen.^[62] Des Weiteren können die Cu_2O_2 -Verbindungen der Liganden **R^HBox** und **tp₃tacn** eine reversible Gleichgewichtreaktion zwischen $^{\text{SP}}$ und **O**-Spezies vorzeigen.^[54,63,64]

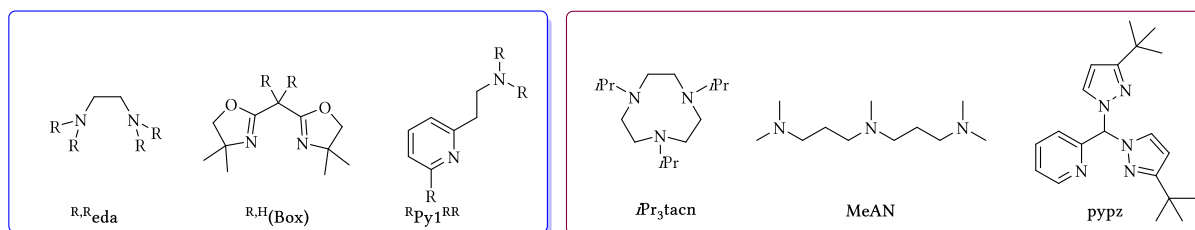


Abbildung 5.3: Übersicht der zwei- (links) und dreizähligem (rechts) Liganden, die $^{\text{SP}}$ -Spezies ausbilden können.^[54,62,65–69]

5.2 O-Komplex

Im Jahre 1996 wurde von TOLMAN *et al.* mit dem sogenannten $\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-oxo})_2$ -Komplex (**O**) ein weiteres Strukturmotiv der Cu_2O_2 -Verbindungen mit Stöchiometrie 2:1 $\text{Cu}:\text{O}_2$ publiziert (Abbildung 5.4). Das

Kupferion wird hierbei von einem mit Benzylgruppen substituierten Triazacyclononanring (**Bn₃tacn**) koordiniert. Im Vergleich zur **^SP**-Spezies ergibt die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $[(\text{Bn}_3\text{tacn})_2\text{Cu}^{\text{III}}_2(\text{O})_2]^{2+}$ einen verkürzten Cu–Cu Abstand von $\sim 2.8 \text{ \AA}$ sowie einen verlängerten Abstand zwischen den Sauerstoffatomen um 2.29 \AA . Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) konnte den beiden Kupferzentren die Oxidationsstufe +III zugeordnet werden. ^[55]

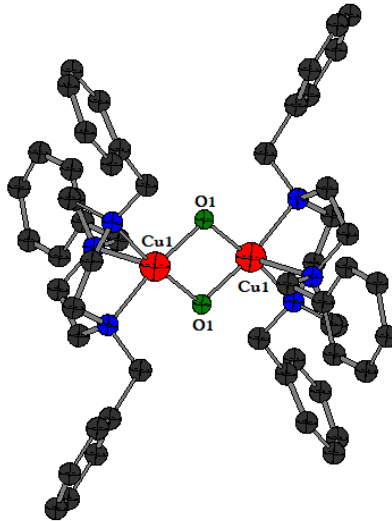


Abbildung 5.4: Festkörperstruktur des von TOLMAN^[55] isolierten bis(μ -oxo)-Dikupferkomplex (Schwingeellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). CDS Nummer: ZOSXIO. Farbencode: rot Kupfer; grün Sauerstoff, blau Stickstoff, dunkel grau Kohlenstoff.

Die spektroskopischen Eigenschaften der bis(μ -oxo)-Dikupferkomplexe unterscheiden sich von denen der μ - η^2 : η^2 -Sauerstoff-Dikupferspezies. Die charakteristische Absorptionsbande der **O**-Spezies, welche durch einen $\sigma^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$ CT-Übergang verursacht wird, kann bei $\sim 400 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 240000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) detektiert werden. Ein weiteres Absorptionsmaximum (Abbildung 5.5), welches dem Übergang von **^SP** ähnelt ($\pi\sigma^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$), kann bei ca. 300 nm ($\epsilon \sim 10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) beobachtet werden. Mittels Resonanz-Raman-Spektroskopie konnte kein Signal im Bereich der O–O Streckschwingung beobachtet werden, dennoch konnte eine spezifische Schwingung der Cu–O-Bindung bei $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ detektiert werden, ($\Delta(^{18}\text{O}_2)$ bei $\sim 28 \text{ cm}^{-1}$). Aufgrund des diamagnetischen Verhaltens ist die bis(μ -oxo)-Spezies ESR-inaktiv.^[40,41,70]

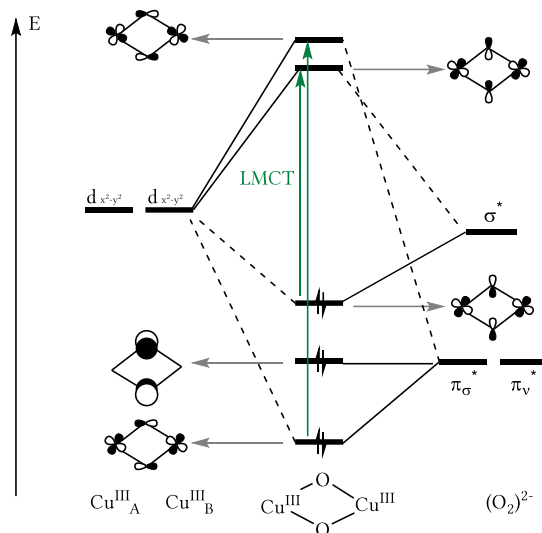


Abbildung 5.5: MO-Diagramm von bis(μ -oxo)-Dikupferkomplex **O**. Der grüne Pfeil zeigt die zugeordneten CT-Übergänge, bei ~ 300 nm $\pi\sigma^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$ und bei ~ 400 nm $\sigma^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$.^[40]

Sauerstoffkomplexe mit dem **O**-Strukturmotiv können mittels zwei-, drei- und vierzähligen N-haltigen Liganden stabilisiert werden, diese sind in der Abbildung 5.6 dargestellt.

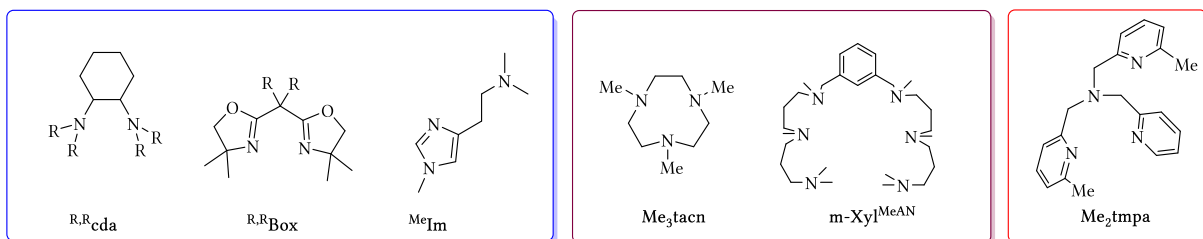
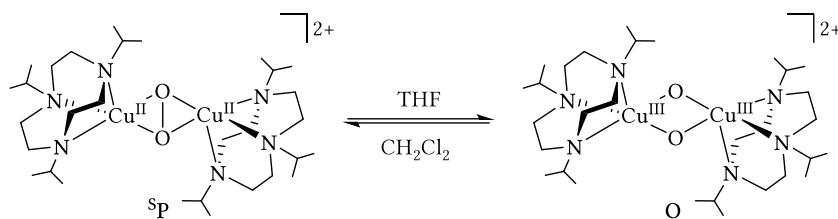


Abbildung 5.6: Übersicht der zwei-(links), drei-(Mitte) und vierzähligen(rechts) Liganden, die **O**-Spezies ausbilden können.^[63,71-76]

5.3 sP und **O** Gleichgewicht

Viele Cu_2O_2 -Verbindungen (1:1) liegen in einem Gleichgewicht zwischen *side-on*-peroxo sP und bis(μ -oxo) **O** Komplexen vor^[77,78] Dabei wird die sP -Spezies, die bevorzugt in biologischen Systemen vorliegt entropisch stabilisiert, wohingegen die zweite bis(μ -oxo) **O**-Spezies enthalpisch begünstigt ist.^[79,80] Beide Intermediate sind elektronische Isomere. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Spezies lässt sich von sterischen, elektronischen Effekten, Lösungsmittel, Gegenion und pH-Wert beliebig beeinflussen.^[40,41,81]

So gelang es TOLMAN *et al.* erstmals zu zeigen (Schema 5.2), dass die Isomerisierung der sP/O -Intermediate bei den Kupfer-Komplexen mit **Prta**cn-Liganden möglich ist. Überraschenderweise unterstützen strukturell verwandte Me_3 tacn und Bz_3 tacn Liganden ausschließlich die bis(μ -oxo)-Form.^[54,73,82]



Schema 5.2: Gleichgewicht zwischen **sp** und **O** Isomere des **Prtaen**-Ligandes.^[54]

Des Weiteren konnte für die strukturell ähnlichen dreizähligen pyridinbasierten-Liganden ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$) **RPy₂(a-d)** nachgewiesen werden (Abbildung 5.7), dass der sterische Anspruch eine Schwächung der Cu-N_{py}-Bindung bewirkt wodurch die Spaltung der O-O Bindung gehemmt und dementsprechend die **sp**-Form favorisiert wird^[83-87]

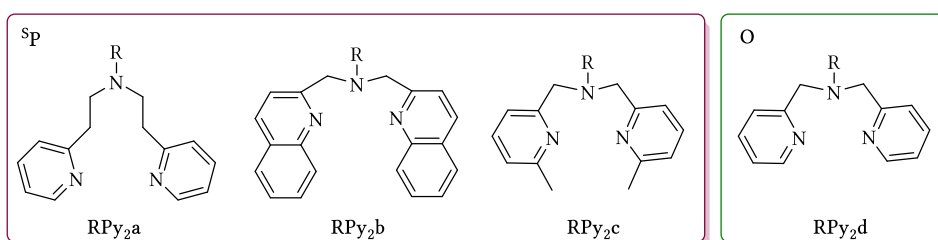


Abbildung 5.7: Sterischer Einfluss auf die **sp/O**-Form der Cu₂O₂-Komplexe ($R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$).^[83-87]

Die Verschiebung des **sp/O**-Gleichgewichts durch Variation der Gleichgewichtsbedingungen mit Hilfe von elektronischen Effekten kann auch beim pyridinhaltigen Liganden **RPy** beobachtet (Abbildung 5.8) werden. Durch die Variation des Substituenten an der *para*-Position des Pyridinrings ($R = \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{H}, \text{Cl}$) wird das Oxidationspotential der Cu^I-Spezies verändert, hierdurch resultiert nach der Umsetzung mit dem Sauerstoff die Bildung unterschiedlicher Cu₂O₂-Intermediate. Allgemein kann festgehalten werden, dass je elektronenschiebender der Substituent ist, desto besser wird die oxidierte Cu^{III}-Spezies stabilisiert, und die bis(μ -oxo)-Form favorisiert.^[88]

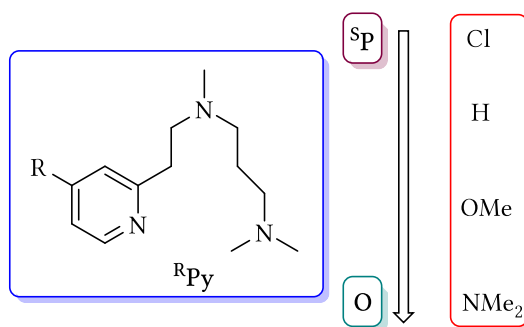


Abbildung 5.8: Variation der Substituenten in der *para*-Position des Liganden **RPy** und damit die hervorruhende **sp** bzw. **O**-Isomere.^[88]

Wie bereits erwähnt wurde, kann das Gegenion einen erheblichen Einfluss auf die Bindungsmodifikation des Dikupfer-Disauerstoffkomplexes haben. Zum Beispiel stabilisieren schwach koordinierende Anionen wie SbF₆⁻, BF₄⁻ oder BARF⁻ die bis(μ -oxo)-Spezies, da der Cu₂O₂-Kern klein und dicht gepackt ist,

wodurch eine Koordination der sperrigen Ionen unterbunden wird. Aufgrund der höheren Affinität da Cu^{II} -Form, axiale Liganden zu binden, wird im Gegensatz dazu die *side-on*-peroxo Form (**SP**) durch stärker koordinative Anionen wie CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- und PhCO_2^- bevorzugt.^[89] Darüber hinaus werden **O**-Intermediate anhand von stark koordinierenden und polaren Lösungsmittel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{Et}_2\text{O} \approx \text{Aceton} < \text{THF}$) stabilisiert.^[69,79,90]

Durch die geometrischen Faktoren der Ligandensysteme wird das Bindungsmotiv der Dikupferdisauerstoffkomplexe definiert. Wie es in der Abbildung 5.9 gezeigt wird, kann durch die Ringgröße des Ligandenarms bestimmt werden welche Bindungsweise entsteht. Durch die Verkleinerung des Rings nimmt die Flexibilität des Ligandensystems ab, wie es unter anderem bei einer sechsgliedrigen Ringgröße der Fall ist, somit erfolgt keine Bildung der Cu_2O_2 -Spezies.^[91]

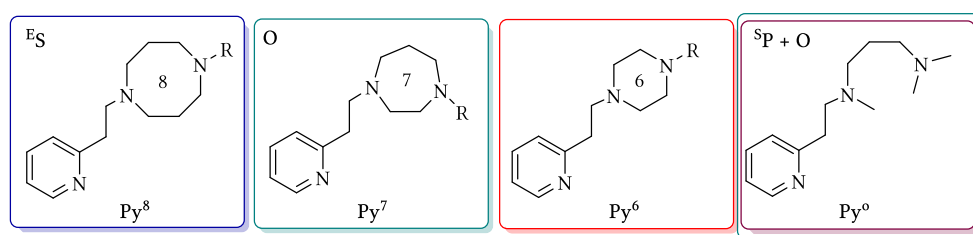
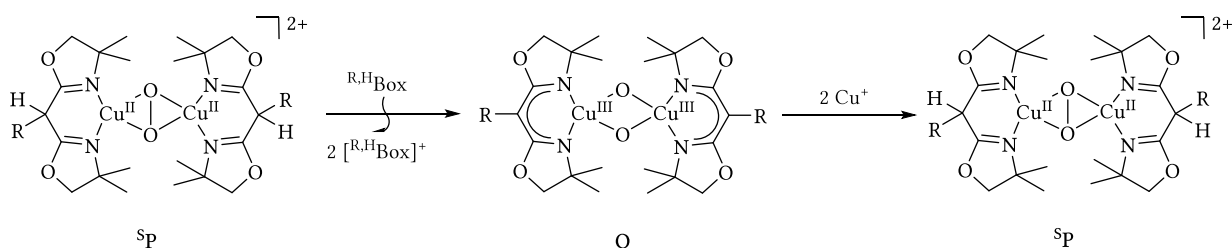


Abbildung 5.9: **SP** bzw. **O** Bindungsmuster bestimmt durch die Geometrie des Ligandenlinkers.^[91]

Die Veränderung des **SP/O**-Gleichgewicht (Schema 5.3) kann des Weiteren mittels Deprotonierung und Protonierung verändert werden. Ein Beispiel hierfür ist der *POP*-Mechanismus, wobei der *side-on* peroxo Dikupferdisauerstoffkomplex (**SP**) durch die Titration des **R^HBox**-Liganden in bis(μ -oxo)-Spezies (**O**) umgewandelt werden kann. Die Rückgewinnung von Spezies **SP** kann durch die Reaktion mit einem Cu^{I} -Salz erzielt werden.^[63,82]



Schema 5.3: *POP*-Mechanismus.^[82]

6 Organische Solarzellen

6.1 Historischer Exkurs

In den letzten Jahrzehnten hat sich das Leben durch die vielzähligen technologischen Entwicklungen wie Smartphones, Laptops oder Elektroautos maßgeblich verändert. All diese Technologien benötigen Strom, was dazu geführt hat, dass der jährliche Stromverbrauch über die letzten Jahre deutlich zugenommen hat.

Im Jahr 2019 hat die gesamte Erdbevölkerung rund 23,031 TWh Strom verbraucht. Hochrechnungen für 2040 gehen von einer drastischen Zunahme auf 37,418 TWh aus.^[92] Da ein großer Anteil des elektrischen Stroms noch immer aus limitierten fossilen Brennstoffen wie Erdöl, Kohle und Erdgas gewonnen wird, würde eine anhaltende Verwendung dieser zu einer raschen Erschöpfung führen.^[93] Des Weiteren hat die Nutzung kohlenstoffbasierter Energiequellen die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid zur Folge, wodurch der Treibhauseffekt zunimmt und die globale Erwärmung beschleunigt wird. Eine CO₂-emissionsfreie Alternative stellt die Atomkraft dar, welche jedoch wegen der Entstehung radioaktiver Abfälle mit langen Halbwertszeiten eher problematisch ist. Aufgrund dessen ist die Entwicklung nachhaltiger Energieressourcen zunehmend in das Bewusstsein von Wissenschaft und Gesellschaft gerückt.^[94] Erneuerbare Energiequellen, wie zum Beispiel Solarzellen sind umweltfreundlich und nutzen Sonnenenergie, eine unerschöpflichen Energiequelle, um elektrischen Strom zu erzeugen.^[95,96] Die von der Sonne in einer Stunde an die Erdoberfläche abgegebene Sonnenstrahlung würde dabei in etwa ausreichen um den jährlichen Energiebedarf der Menschheit zu decken.^[97]

Ein Beispiel hierfür sind Pflanzen, welche mittels Photosynthese Sonnenenergie in Bioenergie umwandeln, wodurch das Leben auf der Erde überhaupt erst ermöglicht wird. Wegen der besonders effizienten Energieumwandlung ist die Erforschung der biochemischen Photosynthesemechanismen sowie deren Nachahmung in den Fokus zahlreicher Forschungsgruppen gerückt.^[98,99]

Eine bereits weitverbreitete künstliche Variante zur Umwandlung von Sonnenstrahlung in elektrische Energie sind halbleiterbasierte Solarzellen. Da diese zumeist aus möglichst reinem Silicium und energieaufwändig hergestellt werden, stellt sich eine Egalisierung meist erst nach mehreren Jahren ein. Deswegen wird zunehmend nach weiteren Alternativen geforscht.^[100]

Eine dieser Alternativen sind Farbstoffzellen (*dye-sensitized solar cells* oder *DSCs*) deren Entwicklung in den letzten 30 Jahren deutlich vorangetrieben wurde.^[101] Erste Aufzeichnungen, die sich mit der spektralen Sensibilisierung der Silberhalogenide befassten, wurden 1880 von MOSER publiziert.^[102] Weitere Pionierarbeit wurde seit 1960 von GERISCHER *et al.* geleistet, die sich mit der elektrochemischen Veränderungen von ZnO-Einkristallen unter dem Einfluss der spektralen Sensibilisierung auseinandersetzen.^[103,104]

In den früheren 1980ern beschäftigte sich die Arbeitsgruppe von MEMMING mit der Wissenschaft der Photographie und dem Mechanismus der Farbstoffsensibilisierung der Silberhalogenide.^[105] Da die lichtkatalysierte Reduktion der Silberionen irreversibel ist, kann diese Reaktion nicht für eine mehrmalige Energieumwandlung genutzt werden. Um eine durchgängige Energieumwandlung zu ermöglichen müssen Farbstoffe verwendet werden, welche sich reversibel reduzieren und oxidieren lassen. Um genug Photostrom durch die Lichtabsorption erzeugen zu können, wird eine möglichst große Oberfläche der Halbleiterelektrode benötigt. Aufgrund dessen werden poröse mikrokristalline Metalloxidfilme eingesetzt. Durch die Derivatisierung der funktionellen Gruppen des Farbstoffs konnte eine bessere Verankerung an der Oberfläche des Halbleiters erzielt werden.

Somit konnten TSUBOMURA *et al.* zeigen, dass die ZnO Halbleiterelektrode in Verbindung mit dem organischen Farbstoff *rose Bengal* höhere Photoströme im Vergleich zur flachen Oberfläche eines Einkristalls erzielt.^[106] Ein weiterer Fortschritt in der Forschung der Farbstoffzellen wurde bei CONSTABLE, GOODENOUGH, SEDDON und *et al.* erreicht, indem zum ersten Mal ein Ruthenium-Übergangskomplex mit Carboxylatgruppen als Anker verwendet wurde.^[107,108]

Schließlich gelang der revolutionäre Durchbruch 1991 durch O'REGAN und GRÄTZEL, welche das erste Patent zur Herstellung und Anwendung der Farbstoffsolarzelle einreichten.^[109] Unter Verwendung von mesoporösen TiO₂ Halbleiterelektroden, welche durch einen Ruthenium-Farbstoff sensibilisiert worden waren, und die Regeneration des Farbstoffs mit Hilfe des Triiodid/Iodid (I₃⁻/I⁻) Redox-Mediators in Ethanol, gelang die Herstellung photoelektrischer Solarzellen. Somit konnte die in der Schweiz ansässige Arbeitsgruppe beweisen, dass aus trivialen Mitteln und geringen Kosten eine effiziente Farbstoffzelle, mit einem Wirkungsgrad von 8% hergestellt werden kann. Aufgrund dieses neuartigen Solarzellenkonzepts werden weitere verwandte Prototypen allgemein als *Grätzel-Zellen* bezeichnet.^[109-112]

6.2 Aufbau und Funktionsweise

Der Aufbau (Abbildung 6.1) und die Funktionsweise der Farbstoffzellen unterscheiden sich stark von herkömmlichen Solarzellen. DSCs sind Prototypen der künstlichen Photosynthese, wobei Lichtenergie der Sonne in elektrischen Strom umgewandelt wird. Die Zellen bestehen aus mehreren Schichten, die sandwichartig angeordnet sind. Die Außenschicht besteht aus einer TCO-Glassschicht (*transparent conducting oxide*). Auf der Glasoberfläche wird meistens eine mit Fluor dotierte Zinnoxidplatte (FTO *fluorine tin oxide*) angebracht. Als Arbeitselektrode dient eine mesoporöse Titan-Dioxid Halbleiteroberfläche, die mit einem Farbstoff auf Rutheniumkomplex-Basis benetzt ist. Hierbei werden nur die Halbleiter des n-Typs diskutiert. Der Halbleiterfilm ist ca. 10 µm dick und die TiO₂-Partikel sind 10-30 nm groß. Als Gegenelektrode fungiert eine mit Graphit oder Platin beschichtete Zinnoxidplatte. Zwischen diesen Schichten fließt eine Elektrolytlösung, bestehend aus I⁻/I₃⁻ und einem organischen Lösungsmittel mit einer möglichst geringen Viskosität (z.B. Acetonitril). Der Wirkungsgrad dieser Farbstoffzellen beträgt unter Laborbedingungen 11-12%^[113], wohingegen industriell hergestellte DSC des selben Bautyps bisher lediglich 3% erreichen. Es wird davon ausgegangen, dass möglicherweise Wirkungsgrade bis zu 30% erzielt werden können.^[101,109,114,115]

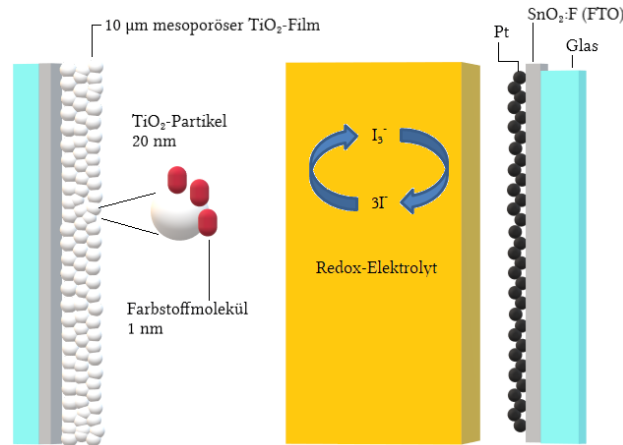


Abbildung 6.1: Aufbau einer Grätzel Zelle^[114].

Die Wirkungsweise einer Farbstoffzelle wird im Wesentlichen durch zwei Prozesse beeinflusst. Die erwünschte Erzeugung des Photostroms auf der einen Seite, und die anfallende ungewollte Zellspannung, die eine Verringerung des Stroms bewirkt, wodurch wiederum die gesamte Leistungsfähigkeit der Zelle abnimmt. Das Energiediagramm in Abbildung 6.2 beschreibt diese Prozesse mit seinen einzelnen Zwischenschritten. Hierbei sind die gewünschten Teilprozesse mit violetten Pfeilen dargestellt und ungewollte Teilschritte mit roten Pfeilen aufgeführt.^[101]

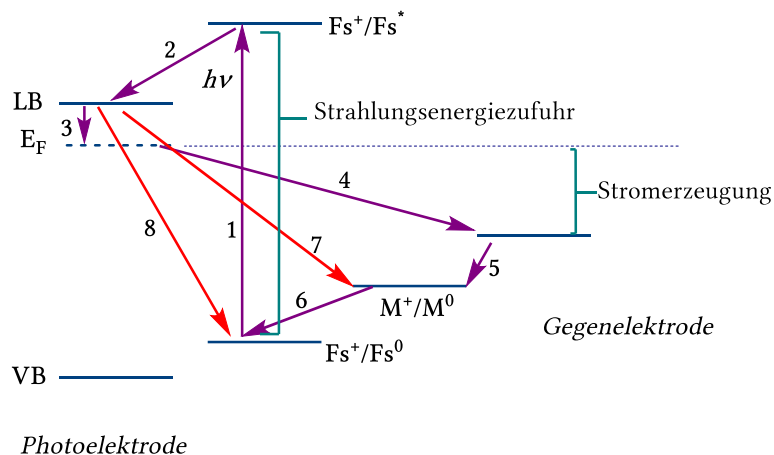


Abbildung 6.2: Energiediagramm einer Farbstoffzelle. (1) Anregung des Farbstoffmoleküls; (2) Elektroneninjektion in das mesoporöse Oxidhalbleiterband; (3) Elektronentransfer von Leitungsband des Oxids zu den TCO-Leitungsbandband; (4) Elektronentransfer zur Gegenelektrode durch den externen Stromkreis; (5) Elektronentransfer von der Gegenelektrode zu der Redox-Mediator-Lösung; (6) Regeneration des Farbstoffmoleküls; (7) Rekombination der Elektronen, stammenden von Oxidleiterband, mit Redox-Mediator; (8) Rekombination der Elektronen aus dem Oxidleiterband mit oxidiertem Farbstoff. (←) positiv auswirkende Prozesse auf die Effizienz der Farbstoffzelle und negativ auswirkende Prozesse (→).

LB: Leitungsband; EF: Fermi-Energie; VB: Valenzband; Fs: Farbstoff; M: Redox-Mediator.^[101]

Zunächst wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron des Farbstoffmoleküls energetisch angeregt (1) und aus dem höchstbesetzten Molekülorbital (HOMO) in das energetisch höher liegende unbesetzte Molekülorbital (LUMO) befördert. Dabei entspricht Fs^0 dem Farbstoffmolekül im Grundzustand (HOMO) und Fs^* der angeregten Form (LUMO) (Gleichung 6.1).



Da das Energieniveau oberhalb des Leitungsbandes von mesoporösen Titandioxid liegt, können die angeregten Elektronen in dieses übertreten, was folglich zur Oxidation des Farbstoffs (Fs^+) führt (Gleichung 6.2).^[95,96,101,116,117]



Nach der Elektroneninjektion in das Leitungsband des TiO_2 (2) diffundieren die elektronegativen Ladungsträger zu der Oberfläche der transparenten TCO-Glasschicht (3), wo diese abgesammelt werden können. Im Anschluss erfolgt die Regeneration des Farbstoffes (Gleichung 6.3) (6), indem in der Nähe der Photoelektrode befindliche Iodidionen des Redox-Mediatorpaares I^-/I_3^- das Farbstoffmolekül reduzieren. Gleichzeitig erfolgt die Oxidation der Iodid- zu Triiodidionen (Gleichung 6.4).



Die abgesammelten Elektronen bewegen sich in Richtung der Gegenelektrode und werden in einen externen Stromkreislauf (4) umgeleitet. Zuletzt werden die erzeugten Triiodidionen wieder zu Iodidionen reduziert (Gleichung 6.5) und zurück zur Photoelektrode geleitet, um wiederum an der Farbstoffregeneration teilzunehmen.^[95,96,101,116,117]



6.3 Effizienzparameter

Die Leistung einer Farbstoffzelle wird über mehrere experimentell bestimmbare Parameter zum Ausdruck gebracht. In diesem Zusammenhang soll die spektrale Empfindlichkeit als die Energieaufnahme des Sonnenlichts definiert werden, die von den Absorptionseigenschaften des verwendeten Farbstoffs abhängt. Weitere wichtige experimentelle Kenngrößen sind der Photostrom I und das Photopotential V . Diese können unter unterschiedlichen Bedingungen, wie im offenen Stromkreis *open circuit* (I_{OC} , V_{OC}) oder geschlossenem Stromkreis *short circuit* (I_{SC} , V_{SC}) gemessen werden. Der Begriff *incident photon to current conversion efficiency*, welcher auch mit IPCE abgekürzt wird, definiert die Quantenausbeute des Stroms aller erzeugten und gesammelten Ladungsinjektionen, welche unter monochromatischem Licht in Abhängigkeit der Wellenlänge, gemessen werden. Der Photostrom I_{SC} beschreibt hingegen die Summe aller Integrale des IPCE (λ) über das gesamte Sonnenspektrum, wobei I_{Sonne} als die einfallende Bestrahlungsdichte als Funktion der Wellenlänge ausgedrückt wird:

(Gleichung 6.6)
$$I_{SC} = \int_0^{\infty} \text{IPCE}(\lambda) \cdot I_{\text{Sonne}}(\lambda) d\lambda$$

Aus der (Gleichung 6.6) resultiert die Formel für IPCE:

(Gleichung 6.7)
$$\text{IPCE} = \frac{I_{SC}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)} = 1240 \cdot \frac{I_{SC}}{\lambda P_{in}}$$

Dabei steht e für Elementarladung und Φ für die Funktion der Wellenlänge. Des Weiteren entsprechen I_{SC} als Photostrom im geschlossenen Kreis in $A \cdot cm^{-2}$, P_{in} für die Leistung des einfallenden Lichts [$W \cdot cm^{-2}$] und λ für die Wellenlänge in nm. Der Wirkungsgrad η einer Farbstoffzelle wird durch (Gleichung 6.8) zum Ausdruck gebracht:

(Gleichung 6.8)
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}}$$

Der Füllfaktor einer Zelle FF ist das Verhältnis der maximalen Leistung P_{max} zum Produkt des Photostroms I_{SC} und Photospannung V_{OC} .^[16,19–21]

6.4 Bestandteile der Farbstoffzelle

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, setzen sich Farbstoffzellen aus unterschiedlichen Komponenten zusammen. Diese müssen behutsam aufeinander abgestimmt werden, um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Auf die drei Bestandteile, die das Verhalten der Zelle am weitreichendsten beeinflussen, soll in diesem Abschnitt genauer eingegangen werden: a) Photoelektrode, die aus dem mesoporösen Film eines Halbleiters mit großer Bandlücke besteht; b) Farbstoff, der als Lichtabsorber fungiert und c) Elektrolytsystem, welches Farbstoffe wieder regeneriert und den Stromkreis zur Gegenelektrode schließt. Hierbei soll der Schwerpunkt besonders auf kupferbasierte Farbstoffe bzw. Redox-Mediatoren gelegt werden.^[101,115,116,118–120]

6.4.1 Photoelektrode

Seit der Erfindung der *Grätzel-Zelle*^[109] im Jahre 1991 werden mesoporöse TiO_2 -Halbleiterelektroden häufig in Farbstoffzellen eingebaut. Vorteile des verwendeten Metalloxids bestehen in seiner chemischen Beständigkeit, elektronischen Eigenschaften und Variation der Verarbeitungsmöglichkeiten.^[121,122] Ein weiterer Vorteil des TiO_2 gegenüber Einkristallen ist, dass durch die Vergrößerung der inneren Oberfläche eine höhere Anzahl an Farbstoffmolekülen auf die Filmschicht aufgetragen werden kann. Die damit einhergehende höhere Konzentration an Absorbermolekülen, führt zu einer effizienteren Nutzung der Sonnenenergie. Aktuell weisen TiO_2 (Anatas-Modifikation) noch immer den höchsten Wirkungsgrad auf^[115,123], jedoch werden weitere Metalloxide wie ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , (3d-Metalle), ZrO_2 , Nb_2O_5 (4d-

Metalle), Al_2O_3 (*p*-Block) und CeO_2 (*f*-Block) untersucht. Neben den einfachen Oxiden werden auch ternärer Metalloxide wie SrTiO_3 und Zn_2SnO_4 als potentiell Elektrodenmaterial getestet.^[124] Weitere Materialien wie die Kern-Hülle-Nanostrukturen (*core-shell*), bei welchen eine mesoporöse TiO_2 -Matrix von einem anderen Metalloxid umschlossen wird, sind Thema aktueller Forschung. Von diesen Strukturen wird erhofft, dass die Reaktion der Elektronen aus der Photoelektrode mit oxidierten Farbstoffmolekülen oder Redox-Mediatoren der Elektrolytlösung verhindert werden, um Elektronenverluste zu vermeiden. Ein Beispiel für eine solche Kern-Hülle-Struktur ist TiO_2 beschichtet mit ZnO (Wurzit-Modifikation), wobei letzteres eine niedrigere Elektronenaffinität, höheren isoelektrischen Punkt und negativere Leitungsbandkante als Titanoxid aufweist.^[125,126] Darüber hinaus wurde in den letzten Jahren versucht, die Morphologie der nanostrukturierten Halbleiterelektroden zu optimieren. Des Weiteren wurden mehrere Untersuchungen mit hoher Zahl unterschiedlicher Nanostrukturmodifikationen durchgeführt. Solche Strukturen reichen von zufälligen Anordnungen kleinster Partikel bis zu selbstorganisierten Nanoröhrchen und -stäbchen.^[125] Aufgabe dieser Studien war es, eine Verbesserung der direkten Ladungstransporte entlang der Stäbchen- und Rohrachsen sowie eine effiziente Poren- und Hohlraumfüllung der Halbleiter zu erzielen.^[115]

6.4.2 Farbstoff

Wie der Begriff „Farbstoffsolarzelle“ bereits verrät, ist der wichtigste Bestandteil einer solchen der eingesetzte Farbstoff. Dieser absorbiert Sonnenstrahlung in einer gewissen Wellenlänge, wobei vereinzelte Elektronen angeregt und schließlich in das Leitungsband der Photoelektrode injiziert werden (Kapitel 6.2 und 6.4.1).^[96,115] Um eine möglichst hohe Effizienz der Zelle zu erhalten, sollten verwendete Farbstoffe folgende Eigenschaften aufweisen: Zunächst sollte möglichst der ganze sichtbare Bereich (vis) und bestimmte Regionen des Nahen Infrarotbereichs (NIR) ausgenutzt bzw. absorbiert werden.^[115]

Weiterhin sollten am Farbstoff bestimmte Ankergruppen wie z.B. $-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ vorhanden sein, damit diese stärker an die Oberfläche des Halbleiters gebunden werden.^[127-129]

Für den effizienten Elektronentransferprozess sollte der angeregte Zustand des Farbstoffmoleküls energetisch höher liegen als die Leitungsbandkante des n-Halbleiters. Das Potential der oxidierten Farbstoffspezies muss positiver sein als der eingesetzte Elektrolyt, sodass die Regeneration des Farbstoffmoleküls stattfinden kann.^[115] Durch eine hohe Löslichkeit sollte die ungewollte Aggregation der Farbstoffmoleküle auf der Halbleiteroberfläche vermindert werden. Die Aggregation kann darüber hinaus durch den Zusatz von Koadsorbaten optimiert werden.^[130,131] Ebenfalls sind die Photostabilität, sowie die elektrochemische und thermische Stabilität entscheidend für eine möglichst große Effizienz der Solarfarbstoffzelle.^[115,117] In den letzten Jahrzehnten wurden basierend auf diesen Merkmalen vielzählige Absorbermoleküle synthetisiert und untersucht. Dabei können die Farbstoffe in zwei Kategorien unterteilt werden: farbige Übergangsmetallkomplexe und organische Farbstoffmolekülen.^[115]

Im Allgemeinen entsteht die Farbigkeit der Komplexe durch CT-Übergänge.^[132] Wegen ihrer hohen Effizienz werden hierbei besonders häufig auf Bipyridinliganden basierende Rutheniumkomplexe eingesetzt. In der Abbildung 6.3 ist der erste Ru-Komplex **Ru-D**, welcher zum ersten Mal in der *Grätzel-Zelle* eingesetzt wurde, dargestellt^[109,111,133–135]. Nichtsdestotrotz wurden auch Übergangskomplexe mit Osmium^[136,137], Platin^[138,139], Rhenium^[140], Eisen^[141] und Kupfer^[142] untersucht.

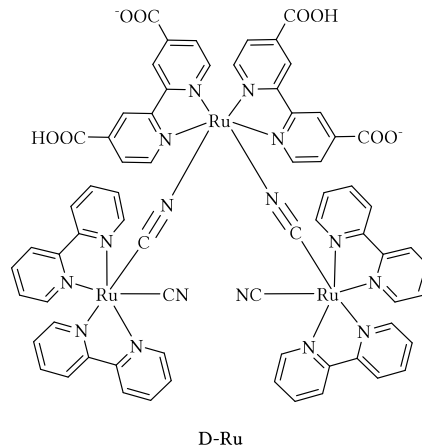


Abbildung 6.3. Der erste eingesetzte dreikerniger Rutheniumkomplex in der *Grätzel-Zelle* ($\lambda = 478, 518, 720 \text{ nm}$).^[110]

Außerdem kommen Farbstoffmoleküle wie Porphyrine^[143,144] und Phthalocyanine^[145], sowohl als metallfreie organische Farbstoffmoleküle als auch Metallkomplexe zum Einsatz^[146].

Da der Fokus dieser Arbeit auf kupferbasierten Komplexen liegen soll, wird im nächsten Kapitel auf deren spektroskopische Eigenschaften und ihre Bedeutung in Farbstoffzellen eingegangen.

6.4.2.1 Kupferhaltige Farbstoffe

Der rutheniumbasierte Farbstoff N719 (Abbildung 6.4) wird oft in Farbstoffsolarzellen eingesetzt. Ruthenium gehört zu den seltenen Übergangsmetallen, weshalb sein Preis 8650 € pro Kilogramm (7.04.2020) beträgt^[147]. Wegen dieser Tatsache wird nach preiswerteren Alternativen gesucht. Sehr große Aufmerksamkeit erweckt Kupfer, welches ein vergleichsweise häufiges Vorkommen aufweist und entsprechend mit einem Preis von 4,55 € pro Kilogramm (7.04.2020)^[148], wesentlich günstiger ist. Interessanterweise besitzen kupferbasierte Bis(diimin)-Komplexe ähnlich photochemische Eigenschaften wie die Rutheniumkomplexe mit dem gleichen Ligandensystem.^[149,150]

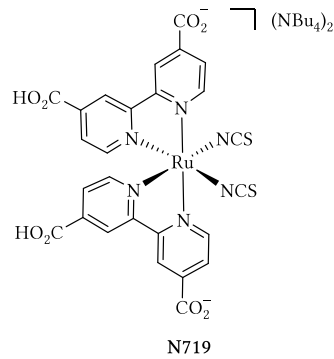


Abbildung 6.4: Struktur des Ruthenium-Farbstoff N719.^[151]

Beide Diiminkomplexe sind orangefarben und absorbieren im sichtbaren Bereich zwischen 400-550 nm. Die Extinktionskoeffizienten der Cu^{I} -Komplexe ($\approx 5000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) liegen jedoch deutlich niedriger als die der Ru^{II} -Verbindungen ($\approx 15000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Im Fall des Rutheniumfarbstoffmoleküls kann zusätzlich eine geringe Geometrieänderung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand beobachtet werden.^[152] Zusätzlich soll der Ligandenaustausch am Kupfer verringert werden und die Reversibilität der Oxidationsstufenänderung erhalten zu können.^[153]

Im Jahre 1994 wurde von SAUVAGE *et. al.* zum ersten Mal das photophysikalische Verhalten des Bis(diimin)-Kupfer(I)-Komplexes untersucht, in dem er Farbstoff und Halbleiteroxidschicht miteinander kombinierte. In Abbildung 6.5 ist das kupferbasierte Farbstoffmolekül dargestellt.^[142]

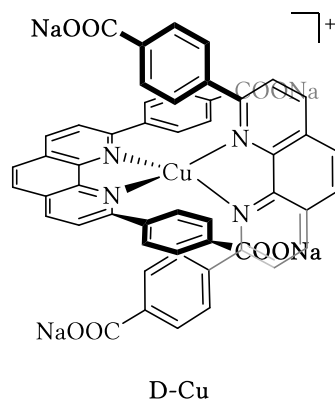


Abbildung 6.5: Der erste eingesetzte Kupferbasierte Farbstoff in der Farbstoffsolarzelle von SAUVAGE.^[142]

Anhand dieses Vorläuferkomplexes lassen sich die drei wichtigsten Merkmale bzw. Eigenschaften der etablierten kupferbasierten Farbstoffkomplexe zusammenfassen: 1) Die Koordinationsgeometrie des Bis(diimin)s soll durch 1,10-Phenanthrolineinheit (**phen**) oder 2,2-Bipyridin- (**bipy**) erhalten bleiben; 2) Substituenten in der Nähe der N,N-Koordinationsstelle sollten die Abflachung der Tetraedergeometrie verhindern und die damit einhergehende irreversible Oxidation am Kupferzentrum; 3) Periphere Carboxylatgruppen dienen zur Verankerung des Komplexes an die mesoporöse Halbleiteroberfläche. In den letzten Jahrzehnten wurde das Wechselspiel dieser drei Komplexeigenschaften in Hinsicht auf einen möglichst hohen Wirkungsgrad und eine große Leistung der Farbstoffsolarzelle optimiert. Wie zuvor

beschrieben, werden zumeist Derivate des Bipyridin - und Phenanthrolinligandens als Farbstoffkomplexe verwendet.^[142,151]

Der entscheidende Unterschied zwischen diesen beiden Liganden besteht in der freien Drehbarkeit der Pyridingruppe beim Bipyridinligand, der mit einer Konformationsänderung bei der Chelatisierung des Metallions gekoppelt ist. Der Phenanthrolinligand ist hingegen präorganisiert und besitzt eine höhere Komplexbildungskonstante (Abbildung 6.6).

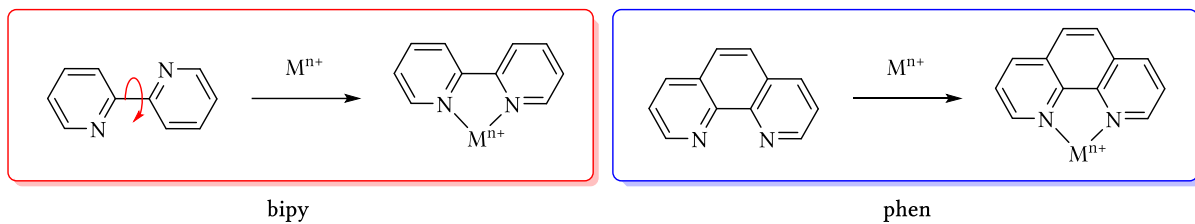


Abbildung 6.6: Präorganisation der Liganden 2,2-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin.

Das Absorptionsmaximum des 1,10-Phenanthrolinkomplex **D-Cu** bei $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 3000 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ ist deutlich geringer als der Koeffizient des analogen Ruthenium-Komplexes.^[142]

Nichtsdestotrotz wurden ausgehend vom **D-Cu** weitere strukturell verwandte Kupferfarbstoffderivate (Abbildung 6.7) entwickelt, welche verbesserte spektroskopische Eigenschaften wie einen höheren Extinktionskoeffizienten oder eine höhere Lebensdauer des angeregten Zustands besitzen. Mit der Veränderung der Substituenten am Ligandengerüst können gerade genannten Eigenschaften verbessert werden.

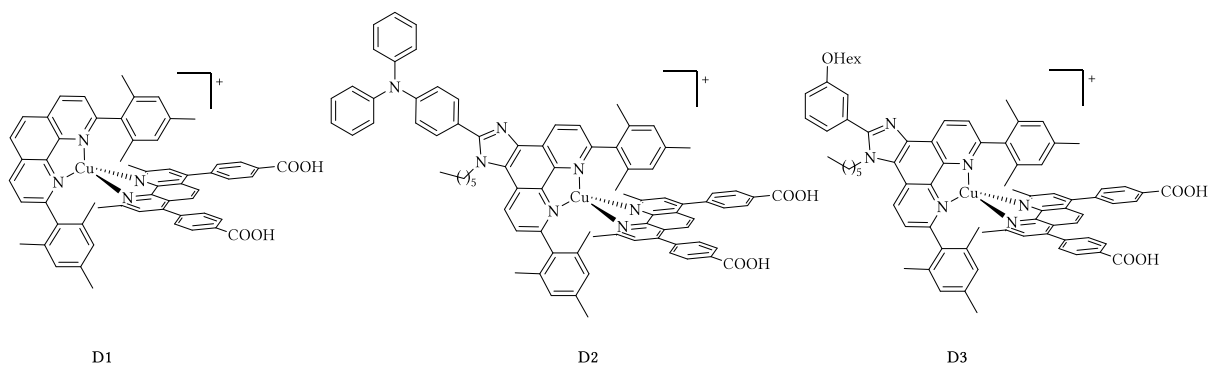


Abbildung 6.7: Übersicht kupferbasierter Komplexe, die ihre Verwendung als Farbstoffe finden.

Tabelle 6.1: Spektroskopischen Daten sowie die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) der oben abgebildeten kupferbasierten Farbstoffe.

	λ_{\max}/nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$E_{1/2}/\text{V}$	LSM	Literatur
D-Cu	440 (3000)	0.91 (NHE)	MeCN	[142]
D1	478 (7600)	0.39 (Fc/Fc ⁺)	DCM	[154]
D2	491 (9300)	0.39 (Fc/Fc ⁺)	MeCN/DCM	[155]
D3	490 (12000)	0.39 (Fc/Fc ⁺)	MeCN	[155]

Aus der Tabelle 6.1 geht hervor, dass durch die sperrigen Substituenten am Phenanthrolinliganden eine Zunahme des Extinktionskoeffizienten beobachtet wird.

Darüber hinaus kann eine höhere Leistung der Farbstoffzelle durch passende Redox-Mediatoren (Kapitel 6.4.3) erzielt werden.

6.4.3 Elektrolytlösung

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Farbstoffsolarzelle ist der Elektrolyt. Dieser besteht aus einem Redox-Paar, genannt Redox-Mediator, das in einem organischen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorliegt. Die von GRÄTZEL und O'REGAN^[109] eingeführte und meist eingesetzte „Standardelektrolytlösung“ besteht aus einem einfachen Iodid/Triiodid^[114] Redox-Paar. Des Weiteren werden diese in Abhängigkeit ihres Aggregatzustandes in drei Gruppen unterteilt: Flüssig-Elektrolyte, Quasi-Festkörper-Elektrolyte und Festkörper-Lochleiter.^[96]

Um die Effizienz der Solarzelle zu steigern, werden diese durch unterschiedliche Additive gesteuert.^[156-158] Die Funktion des Redox-Mediators ist es, das oxidierte Farbstoffmolekül nach seiner Elektronenabgabe wieder zu reduzieren (Farbstoffregeneration). Weiterhin steuert das Redox-Paar den reversiblen Ladungstransport zwischen der Photoelektrode und der Gegenelektrode und schließt somit den Stromkreis.^[101,115] Die Redox-Elektrolyte müssen bestimmte Voraussetzungen wie eine gewisse chemische bzw. thermische Stabilität und eine niedrigere Viskosität erfüllen, um die Ladungstransportprobleme zu minimieren.^[115,156,159] Zusätzlich sollte der absorbierende Farbstoff eine schlechte

Löslichkeit in der Elektrolytlösung besitzen, um eine Ablösung vom Halbleitermaterial zu verhindern. Außerdem muss die Zelldichtigkeit gewährleistet werden, um das Eindringen von Feuchtigkeit in die Zelle zu vermeiden, wodurch die meist hydrolyseempfindlichen Farbstoffe reagieren würden. Natürlich können aus diesem Grund auch keine polar-protischen Lösungsmittel als Elektrolyt eingesetzt werden.^[96,115,157]

Wie vorher beschrieben, werden oft Iodid/Triiodid-Lösung als Elektrolyt verwendet. Dabei besteht ein Nachteil darin, dass hochkonzentrierte Elektrolytlösung zwar eine bessere Leistung erzielt, aber gleichzeitig einen erheblichen Anteil des sichtbaren Lichts absorbiert. Darüber hinaus erhöht sich durch das niedrige Potential der Triiodidionen die Leerlaufspannung, wodurch ein großer Polarisationsverlust zwischen Farbstoffmolekülen und Redox-Mediatoren resultiert. Zudem ist I₂ korrosiv, hat einen wesentlichen höheren Dampfdruck und würde entweichen, wenn die Zelle nicht hermetisch verschlossen ist.^[160,161]

Im Laufe der Zeit ist die Anzahl unterschiedlicher Elektrolyte bzw. Redox-Paare stetig gewachsen.^[159,162-164] Eine große Aufmerksamkeit ziehen dabei Übergangsmetalle als Redox-Paare^[101,165] wie Cobalt^[166], Kupfer^[160], Eisen^[167], Nickel^[168], Mangan^[169] und Vanadium^[170] auf sich.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den spektroskopischen Eigenschaften der Kupfer-Komplexe, weiterführend werden die Eigenschaften der ähnlichen homoleptischen Kupferkomplexen in den folgenden Kapiteln diskutiert.

6.4.3.1 Kupfer-Mediatoren

Der reversible Elektronentransfer zwischen Cu^{II}/Cu^I ist von großer Bedeutung für eine Vielzahl von chemischen und biochemischen katalytischen Systemen. Die Änderung der Oxidationsstufe geht dabei mit einer veränderten Koordinationsgeometrie und entsprechenden Bindungslängen und -winkeln einher. Damit Reduktion und Oxidation möglichst einfach ablaufen können, muss die Reorganisationsenergie, also die Energiedifferenz zwischen den jeweiligen Cu^I- und Cu^{II}-Spezies, möglichst klein sein (Entatischer Zustand).^[171]

Ein Beispiel aus der Natur hierfür ist Plastocyanin, welches auch als „blaues“ Kupferprotein bezeichnet wird und in biologischen Systemen für den Einelektronentransport zuständig ist (Kapitel 3.1). Die durch den entatischen Zustand erzeugte verzerrte Geometrie ermöglicht einen raschen Elektronentransfer.^[172]

Aufgrund dessen haben YANAGIDA *et al.* erstmalig dem Plastocyanin verwandte Kupferkomplexe in der Farbstoffsolarzellenforschung als Redox-Mediatoren eingesetzt.^[173] Das Kupfer(II)-Ion (Abbildung 6.8) wird von einem sterisch anspruchsvollen Liganden [(-)-Sparteine-N,N'](maleonitrildithiolato-S,S') ([Cu(SP)(mmt)]) pseudo-tetraedrisch koordiniert. Dieser Komplex wurde als dunkelblauer Feststoff isoliert und zeigt eine verbreitete Absorptionsbande im Bereich von 500-1000 nm. Das

Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max} = 738 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1940 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und Schulter bei $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1420 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) konnten dem CT-Übergang $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ zugeordnet werden.

Das ESR-Spektrum, welches bei 77 K in einer Mischung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ (1:1) aufgenommen wurde, ergibt einen g -Wert $g_{\parallel} = 2.16$ mit einer Hyperfeinaufspaltung $A_{\parallel} = 133 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Durch seine rhombische Geometrie wird eine Aufspaltung des g -Wertes g_{\perp} in $g_x = 2.00$ und $g_y = 2.06$ beobachtet.

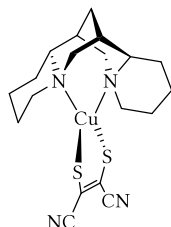


Abbildung 6.8: Struktur von $[\text{Cu}(\text{SP})(\text{mmt})]$, der als Prototyp des blauen Kupfer Proteins verwendet wurde.^[174]

Die Bindungsabstände im $[\text{Cu}(\text{SP})(\text{mmt})]$ liegen bei $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-N} \sim 2.2 \text{ \AA}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-S} \sim 2.0 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen N_2Cu und S_2Cu beträgt 68.07° , welches auf eine verzerrte tetraedrische Umgebung um das Kupferion hindeutet. Elektrochemische Untersuchungen ergaben eine quasi-reversible Reduktion bei $E = +0.35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ in MeCN .^[173,174]

Ein weiteres Beispiel für kupferbasierte Redox-Mediatoren sind Komplexe mit Phenanthrolinliganden. Cu^{I} -Komplexe mit bis (2,9-dimethyl-1,10-Phenanthrolin) (**dmphen**) (Abbildung 6.9) zeigen eine intensive Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), die einem MLCT-Übergang zugeordnet werden kann.

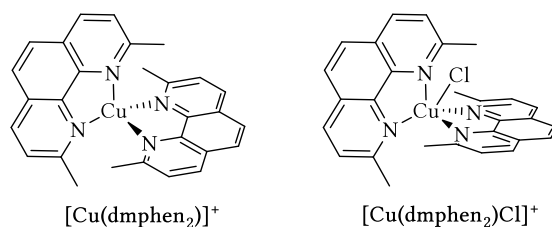


Abbildung 6.9: Strukturen der $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ und $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2\text{Cl}]^+$.

Die oxidierte Form $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^{2+}$ konnte bis dato nicht isoliert werden, weshalb der Cu^{II} -Komplex $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2\text{Cl}]^+$ mit einem Chloridion zum Vergleich herangezogen werden soll. Der $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2\text{Cl}]^+$ zeigt ein Absorptionsmaximum bei 741 nm ($\epsilon = 230 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), das durch einen $d-d$ -Übergang zustande kommt. Eine weitere Absorptionsbande im NIR-Bereich bei 1015 nm wird ebenso durch einen $d-d$ -Übergang verursacht. Darüber hinaus zeigen elektrochemische Untersuchungen eine reversible Oxidation von $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ in MeCN bei $E_{1/2} = 0.30 \text{ V}$ (vs. Fc^+/Fc). Demgegenüber steht das elektrochemische Potential des fünffach koordiniertem Kupfer(II)-Komplexes mit 0.04 V (MeCN , vs. Fc^+/Fc), welches weniger reversibel ist. Dieses Phänomen wird auf die Koordination des Chloroliganden an die oxidierte Cu^{II} -Form zurückgeführt. Im Detail ist davon auszugehen, dass die Reduktion erst nach Dissoziation des Chloridions ermöglicht wird, weshalb von einer erhöhten Reorganisationsenergie

$\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ auszugehen ist, die sich in einem verlangsamt Eielektrontransferprozess niederschlägt. Mit Hilfe der Zugabe einer Chloridionenlösung war es jedoch möglich unter Zugabe eines Äquivalents die komplette Umwandlung von $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ zu $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2\text{Cl}]^+$ durchzuführen.^[154,175,176]

Aus der röntgenkristallographischen Untersuchung des Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ wurden die Cu–N Bindungslängen bestimmt, welche zwischen 2.032(4) und 2.068(5) Å liegen. Dabei werden Bisswinkel N–Cu–N im Bereich zwischen $82.0(2) - 82.3(2)^\circ$ beobachtet, im Gegensatz zu den Winkeln des zwischen den beiden Chelatliganden die im Bereich von $113.2(2)$ und $131.0(2)^\circ$ liegen. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen der 1,10-Phenanthrolinliganden beträgt 79.9° . Die Verringerung des Winkels zwischen den beiden Liganden (quadratisch planare Geometrie) resultiert in einer Symmetrierniedrigung von D_{2d} zu D_2 übereinstimmend mit einer pseudotetraedrischen Umgebung.^[176,177]

Das Metallzentrum des fünffach koordinierten Cu^{II} -Chlorido-Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2\text{Cl}]^+$ besitzt eine verzerrte trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung mit näherungsweise D_{3h} Symmetrie, wobei der Chlorido-Ligand als äquatorialer Ligand fungiert. Die Bindungslängen Cu–N liegen zwischen 1.994(8) und 2.151(9) Å. Die Bisswinkel N–Cu–N der beiden Phenanthrolinliganden betragen $80.0(3)$ und $80.3(4)^\circ$, wohingegen die Winkel zwischen beiden Ligandeneinheiten im Bereich zwischen $101.5(3)$ und $174.3(4)^\circ$ angesiedelt sind. Des Weiteren wurde ein Diederwinkel zwischen zwei Ligandenebenen von $\sim 59.1^\circ$ ermittelt.

Darüber hinaus wurde das Ligandengerüst mit einem unterschiedlichen sterischen Anspruch (Abbildung 6.10) und dessen Auswirkungen auf die Kupfer-Mediatoren erforscht. Die spektroskopischen Daten dieser Komplexe sind in der Tabelle 6.2 gegenübergestellt.

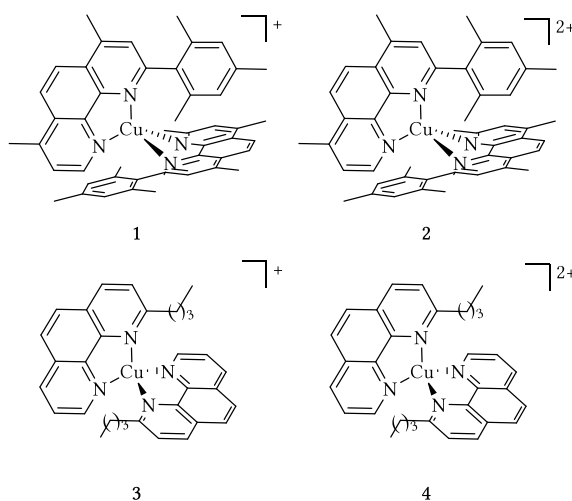


Abbildung 6.10: Kupfer-Komplexe basierend auf unterschiedlichen Phenantrolinderivaten.

Tabelle 6.2: Elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften der Kupferkomplexe.^[154,175]

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$E_{1/2}/\text{V}$ vs Fc/Fc ⁺	LSM
1	455 (8000)	-0.02	MeCN
2	697 (100)	-0.02	MeCN
3	452 (6200)	0.11	MeCN
4	756 (960)	0.11	MeCN

Das $[\text{Cu}(\text{dmpphen})_2]^+$ ist als Redox-Mediator in den Farbstoffsolarzellen aufgrund seiner sehr hohen Reorganisationsenergie für die Regeneration des Farbstoffs N719 eher ungeeignet. In dieser Hinsicht ist der Komplex $[\text{Cu}(\text{dmbipy})]^{2+/+}$ (dmbipy = 6,6-Dimethyl-2,2-Bipyridin) Komplex, der strukturell dem phenanthrolinbasierten Cu-Komplex ähnelt, deutlich effizienter. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Regeneration des Farbstoffs Y123 mit einem Wirkungsgrad über 13% erreicht werden kann. Wegen dieser Eigenschaften soll im folgenden Abschnitt genauer auf die spektroskopischen Eigenschaften der $[\text{Cu}(\text{dmbipy})]^{2+/+}$ eingegangen werden.

Die reversible Oxidation bzw. Reduktion des Komplexes findet bei 0.33 V in MeCN (vs. Fc⁺/Fc) statt. Das UV-vis Spektrum der reduzierten Spezies zeigt ein Absorptionsmaximum bei ~ 450 nm, welches auf einen MLCT-Übergang, zurückzuführen ist. Der oxidierte Komplex zeichnet sich durch zwei Absorptionsbanden mit schwachen Intensitäten bei 724 und 1038 nm aus, die durch $d-d$ -Übergang verursacht werden. Die stark verbreiterten Signale bei einer chemischen Verschiebung von 13.2, 3.3 und -6.67 ppm im ¹H-NMR-Spektrum sind auf die paramagnetischen Eigenschaften des Komplexes zurückzuführen.^[178,179]

Die röntgenkristallographischen Untersuchungen (Abbildung 6.11) ergeben, dass die Cu–N Bindungslängen im oxidiertem Kupfer(II)-Komplex relativ zur Kupfer(I)-Spezies etwas verkürzen. Der Diederwinkel bei der reduzierten Spezies beträgt 80.7° , wobei der analoge Winkel des oxidierten $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+}$ lediglich 61.40° beträgt. Die Winkel innerhalb der Ligandenebenen weichen nur geringfügig voneinander ab. Anders verhält es sich mit den Winkeln N2–Cu–N3 und N2–Cu–N4 zwischen den beiden Liganden, welche bei der Cu^{II}-Komplex durch eine stärkere Aufweitung ($[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^+$ 128.48° , $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+}$ 146.61°) gekennzeichnet ist.^[180]

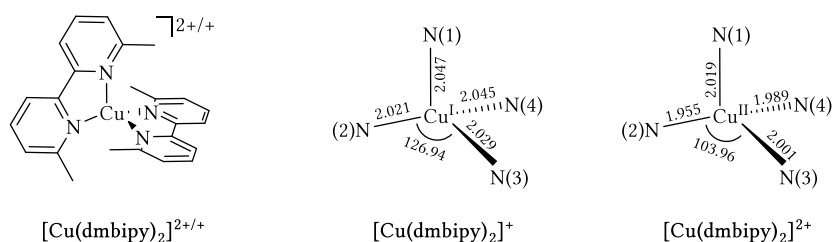


Abbildung 6.11: Struktur von $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+/+}$ und die relevanten Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$].^[180]

Der verwandte Komplex $[\text{Cu}(\text{tmbipy})_2]^{2+/+}$ (tmbipy = 4,4,6,6-tetramethyl-2,2-bipyridin) (Abbildung 6.12) zeigt ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie der Kupfer-Komplex mit Dimethylpyridinligand (Tabelle 6.3).

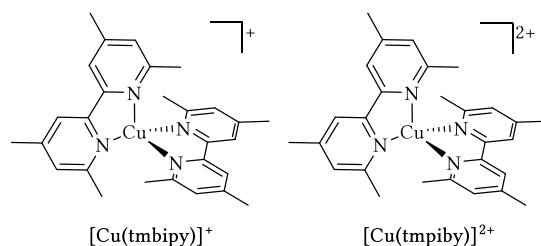


Abbildung 6.12: Struktur von $[\text{Cu}(\text{tmbipy})_2]^{2+/+}$.

Tabelle 6.3: Elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften der Kupferkomplexe.^[181-183]

	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$E_{1/2}/\text{V}$ vs Fc/Fc ⁺	LSM
$[\text{Cu}(\text{tmbipy})_2]^+$	451 (5300)	0.45	MeCN
$[\text{Cu}(\text{tmbipy})_2]^{2+}$	730 (170)	0.45	MeCN

Der Diederwinkel beträgt bei dem Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{tmbipy})_2]^+$ 68°, was deutlich kleiner ist als bei den $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^+$. Die Cu–N sind länger, diese liegen im Bereich 2.037–2.076 Å. Der oxidierte Komplex $[\text{Cu}(\text{tmbipy})_2]^{2+}$ weist eine trigonal bipyramidale Geometrie auf, durch die zusätzliche Koordination von Sauerstoff des Perchlorats Anions an das Cu^{II}-Zentrum.^[184] Dieses Phänomen wird öfters beobachtet, das bei der Oxidationsstufe +II eher die fünffache Koordination bevorzugt wird. Dies wird ermöglicht durch die Koordination des Anions, Lösungsmittel- oder Wassermoleküls.^[176,184]

7 Bis(oxazolin)-Ligand

Seit 1990 hat das Interesse an Bis(oxazolin)-Liganden (Box-Liganden) besonders im Bereich der enantioselektiven Katalyse stetig zugenommen.^[185–188] Das Grundgerüst eines solchen Liganden besteht in der Regel aus zwei Bis(oxazolin)-Ringen (Abbildung 7.1), welche über eine Methylen- oder Pyridineinheit miteinander verbrückt sind. Um eine Reaktion asymmetrisch zu katalysieren ist eine entscheidende Eigenschaft der Liganden das Vorhandensein einer C_2 -Symmetrie und eine dadurch erzeugte Chiralität.^[189] Hierbei können Box-Liganden in einer neutralen oder monoanionischen Form verwendet werden.

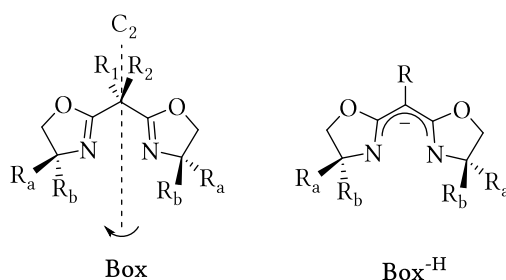


Abbildung 7.1: Strukturelle Darstellung des neutralen Bis(oxazolin)-Liganden (**Box**) und einer monoanionischen Form (**Box^{-H}**).^[190]

Bei einem Teil der Box-Liganden, welche über ein Methylenderivat als Linkereinheit verfügen, kann eine Tautomerie (Abbildung 7.2) beobachtet werden. Dabei kann das am Kohlenstoffatom gebundene Proton des Rückgrats zu einem Stickstoffatom der Oxazolinringe wandern, die wiederum eine *E*- oder *Z*-Iminoenamin Konfiguration einnehmen können.^[191–193]

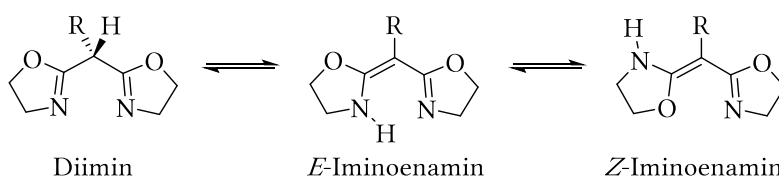


Abbildung 7.2: Überlagerung der Diimin-Iminoenamin-Tautomerie und einer *E*- und *Z*-Isomerie eines am Rückgrat substituierten **Box**-Liganden.

Diese Iminoenamin-Tautomerie kann auch bei den strukturell verwandten β -Diketiminen (nacnac) Liganden beobachtet werden. In der Abbildung 7.3 sind Beispiele unterschiedlicher Liganden in ihrer *E*-Konfiguration dargestellt. Dazu gehören unter anderem **aza-Box**, **CN-Box**, Semicorrine und Bis(imidazole).^[191–193]

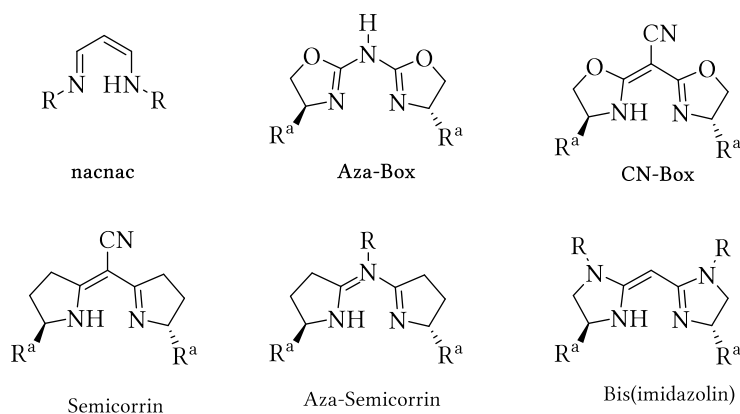


Abbildung 7.3: Übersicht von Verbindungen in ihrer *E*-Konfiguration die eine Iminoenamin-Tautomerie aufweisen.

Im Jahre 1999 schlugen KOVAČ *et al.* für $\text{H}^{\text{H}}\text{Box-tBu,H}$, basierend auf UV-vis spektroskopischen Untersuchungen, das Vorhandensein eines Iminoenamins in der Lösung vor, obwohl diese Annahmen mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Messungen sowie Photoelektron Spektroskopie nicht eindeutig bestätigt werden konnten.^[194] Eine Dekade später konnten die Festkörperstruktur des *Z*-Isomers sowie die protonierten Spezies $[\text{H}(\text{Me}^{\text{H}}\text{Box-Ph,H})]^+$ von KAWASHIMA *et al.*^[195] und $[\text{H}(\text{Me}^{\text{H}}\text{Box-Me}_2)]^+$ (BERTOLASI *et al.*)^[196] isoliert werden. Der Ligand $\text{Ph}^{\text{H}}\text{Box}$, welcher erstmals in der Forschungsgruppe MEYER *et al.* synthetisiert wurde, besitzt ebenfalls eine Iminoenamin-Struktur (Abbildung 7.4). Mittels temperaturabhängiger ^1H -NMR Spektroskopie wurde das Tautomerie des Liganden in Lösung analysiert. Dabei wurde beobachtet, dass der Ligand bei tiefen Temperaturen (223 K) ausschließlich als *Z*-Iminoenamin Isomer vorliegt und sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen Diimin und Iminoenamin einstellt.^[197]

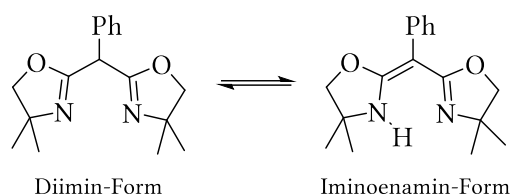


Abbildung 7.4: Tautomerie des $\text{Ph}^{\text{H}}\text{Box}$.

Der Box-Ligand und die deprotonierte Form können viele unterschiedliche Metalle koordinieren. Solche Komplexe werden als Katalysatoren in verschiedenen organischen Reaktionen verwendet wie bei der Cyclopropanierung von Styrol^[186], intramolekulare Hydroaminierung^[198], Ringöffnungspolymerisation^[199], Diels-Alder-Addition^[185], Tandem-Isomerisierung^[200] und etc.

Die Untergruppe der Bis(benzoxazolyl)-Liganden^[201] kann in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels und des Metallions homoleptische^[202,203] und heteroleptische^[204] Komplexe ausbilden.

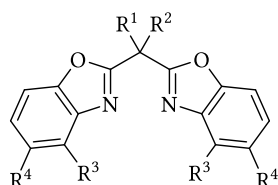
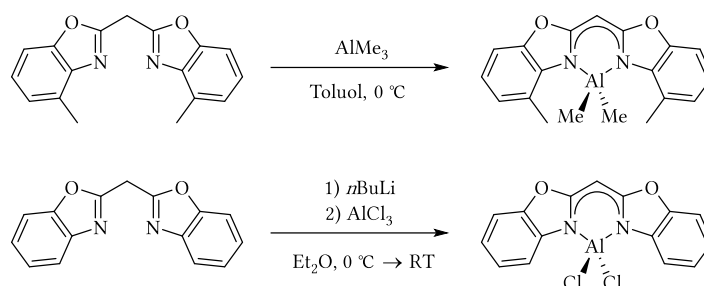


Abbildung 7.5: Grundstruktur eines Bis(benzoxazolyl)-Liganden mit variablen Substituenten R¹ bis R⁴.

STALKE *et al.* konnten Komplexe mit monoanionischen Bis(benzoxazolyl)-Liganden mit Hauptgruppenmetallen in unterschiedlichen Koordinationsmodi isolieren.

Es wurde zum Beispiel durch Deprotonierung gekoppelt mit einer Metallierungsreaktion der heteroleptische Aluminiumkomplex $[(^{\text{HC}}\text{BOX}_2)\text{AlX}_2]$ (X = Me, Cl) isoliert.^[204,205]



Schema 7.1: Bildung der heteroleptischen Aluminiumkomplexe.^[204,205]

Homoleptische Komplexe wurden bei der Reaktion von Hauptgruppenmetallen Calcium bzw. Magnesium mit den 4,6-Substituenten (Me-, *n*Pr-Gruppe) des Bis(benzoxazolyl)-Liganden erhalten.^[206,207] Ähnlich den Phenanthrolin- oder Bipyridin-Liganden kann bei diesen Verbindungen eine verzerrte Tetraedergeometrie um das Metallkation beobachtet werden.

In den nachfolgenden Kapiteln sollen die spektroskopischen Eigenschaften der neuartigen homoleptischen und heteroleptischen Kupfer-Bis(benzoxazolyl)-Komplexe diskutiert werden.

II. Bis(benzoxazolyl)-Ligand

8 Motivation

In den letzten 20 Jahren haben mehrere Forschungsgruppen unterschiedliche Modellkomplexe entwickelt, um das aktive Zentrum der Tyrosinase nachzuahmen.^[41] Ausgehend von diesen Modellkomplexen wurden diverse kupfersauerstoffbasierte Verbindungen isoliert und weitere vertiefende Erkenntnisse über den gesteuerten katalytischen Mechanismus der Oxidations- und Oxygenierungsreaktion der Substrate erhalten.^[11,38,40,41]

Im Rahmen früherer Arbeiten auf diesem Forschungsgebiet wurden in der Forschungsgruppe MEYER *et al.* erstmals Cu_2O_2 -Intermediate $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ - (**SP**) und $\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-oxo})_2$ (**O**) mit dem bis(oxazolin)basierten Liganden **R^HBox** isoliert.^[63,65]

Aufgrund dieser Ergebnisse sollten die strukturell verwandten Bis(benzoxazolyl)liganden, genauer Bis(benzo[*d*]oxazol-2-yl)methan (**H^LBox**) oder 2,2'-(Phenylmethylen)bis(4-methylbenzo[*d*]oxazol) (**L^{Box}**) zur Synthese neuartiger Cu^{I} -Spezies eingesetzt werden. Nach erfolgreicher Synthese und vollständiger Charakterisierung dieser Komplexe, sollten diese Verbindungen auf ihre Fähigkeit Disauerstoff bei verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, etc.) zu aktivieren, untersucht werden. Dabei sollten mögliche Cu_2O_2 Intermediate besonders mittels UV-vis Spektroskopie beobachtet werden. Außerdem sollten die Intermediate mit Hilfe weiterer Methoden wie Raman- und NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallografie untersucht werden.

Ein weiterer Fokus sollte auf neuartige Cu^{II} -Komplexe, welche nach der Oxidation der Cu^{I} -Spezies entstehen könnten, gelegt werden. In vorherigen Forschungsarbeiten von STALKE *et al.* konnte gezeigt werden, dass zweiwertige Metallionen wie Ca, Mg mit strukturell verwandten Bis(4,6-*i*Pr-benzoxazol-2-yl)methan homoleptische Komplexe liefern.^[206] Die Entstehung eines homoleptischen Kupferkomplex sollte entsprechend überprüft werden.

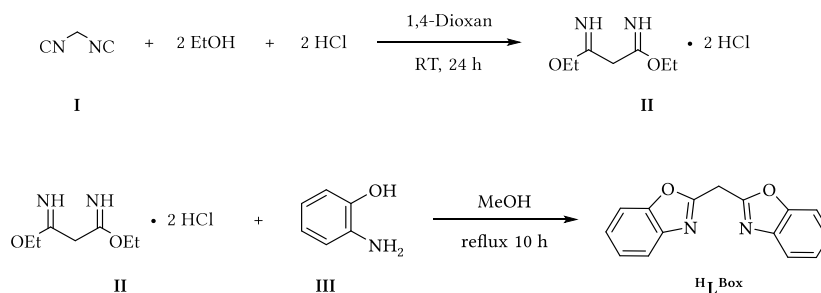
Strukturell ähnliche Cu-basierte homoleptische Komplexe ausgehend von 1,10-Phenanthrolin- und 2,2-Bipyridinliganden haben sich bereits in Farbstoffsolarzellen etabliert und werden dort als Farbstoff oder Redox-Mediator eingesetzt.^[151,178] Hierbei ist der reversible Einelektronentransferprozess eine Grundvoraussetzung für die Funktion einer solchen Solarzelle.^[101,118,151] Aufgrund dessen könnten homoleptische bis(benzoxazolyl)basierte Cu^{II} -Komplexe auf ihre elektrochemischen (CV) und elektronischen Eigenschaften (UV-vis-, ESR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse) untersucht werden, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob diese Komplexe eventuell als Farbstoff oder Redox-Mediator in der *Grätzel-Zelle* verwendet werden können. Weitere Untersuchungen könnten sich mit der Azidität der am Rückgrat gebundenen Protonen beschäftigen ($\text{p}K_{\text{s}}$ -Werte), welche mit PCET-Reaktion in Verbindung gebracht werden können.

9 Ergebnisse und Diskussion

9.1 Bis(benzo[*d*]oxazol-2-yl)methan (HL^{Box})

Die Bis(oxazolin)-Liganden haben sich über viele Jahre hinweg in der organischen Katalyse sowie in der Komplexbildung von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen etabliert.^[199,204,205,208,209] Diese Liganden konnten unter anderem dazu genutzt werden, temperatursensible Cu_2O_2 -Verbindungen zu isolieren.^[209] Auf Basis dieser Erkenntnisse soll der literaturbekannte Bis(benzo[*d*]oxazol-2-yl)methan (HL^{Box}) Ligand^[210] zur Komplexbildung des Cu^{I} eingesetzt werden und dessen Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht werden.

Der Ligand HL^{Box} (Schema 9.1) wurde wie in den Literaturvorschriften beschrieben in zwei Reaktionsschritten synthetisiert^[210] und isoliert.



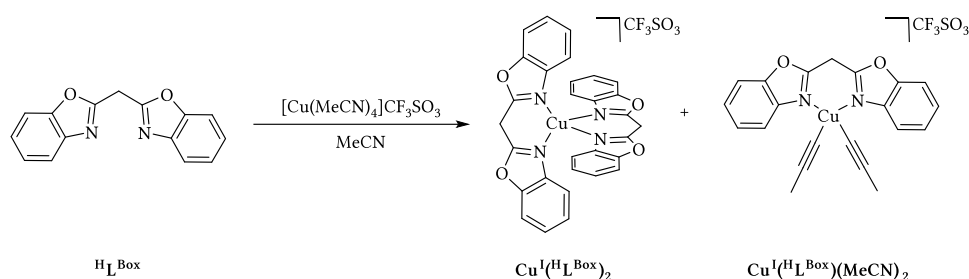
Schema 9.1: Syntheseroute des Liganden HL^{Box} .

Ausgehend von Malononitril (I) wurde Verbindung II durch eine Hydrochlorierungsreaktion mit HCl in 1,4-Dioxan dargestellt. Darauf erfolgte die Kondensationsreaktion zwischen Verbindung II und 2-Aminophenol (III) in MeOH. Der bei 243 K über Nacht ausgefallene Feststoff wurde, mittels Filtration von der Lösung separiert, gewaschen und anschließend aus Toluol umkristallisiert. Mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und ESI-Spektrometrie wurde der Erhalt des Liganden HL^{Box} festgestellt. Der synthetisierte Ligand wurde mit Cu^{I} -Salz umgesetzt, wobei die entstandenen Komplexe im folgenden Kapitel 9.2 diskutiert werden sollen.

9.2 Synthese und Charakterisierung der Cu^{I} -Komplexe

In Kapitel 7 wurde die Bildung homoleptischer bzw. heteroleptischer Komplexe ausgehend von unterschiedlichen Bis(benzoxazolyl)-Liganden mit Hauptgruppenmetallen beschrieben. In Anlehnung an diese Synthesen wurde das neutrale HL^{Box} mit einem Kupfer(I)salz umgesetzt. Die verwendeten Cu^{I} -Komplexe sollten labile MeCN-Liganden aufweisen, damit diese bei tiefen Temperaturen gegen molekularen Sauerstoff ausgetauscht werden können.

Aufgrund dessen wurde HL^{Box} mit einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ in Acetonitril umgesetzt (Schema 9.2). Durch langsame Gasdiffusion von Et_2O in eine MeCN -Komplexlösung bei 233 K wurden zwei unterschiedliche Kristallarten isoliert. Das homoleptische Hauptprodukt $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ wurde in Form von farblosen Nadeln beobachtet, wohingegen Kristalle des heteroleptischen Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$, der als Nebenprodukt erhalten wurde, eine rundliche tropfenartige Struktur aufwies. Leider gelang es nicht herauszufinden, unter welchen Bedingungen sich das Gleichgewicht zu Gunsten des heteroleptischen Komplexes verschieben lässt. In den folgenden Abschnitten soll auf die strukturellen Unterschiede der beiden Kupfer(I)-Verbindungen eingegangen werden



Schema 9.2: Isolierte Produkte nach der Umsetzung des neutralen Liganden HL^{Box} mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 9.1) mit einem Molekül und einem Triflat-Anion zum Ausgleich der Ladung in der asymmetrischen Zelle. Das Kupferatom wird von vier Stickstoffatomen des HL^{Box} Liganden koordiniert.

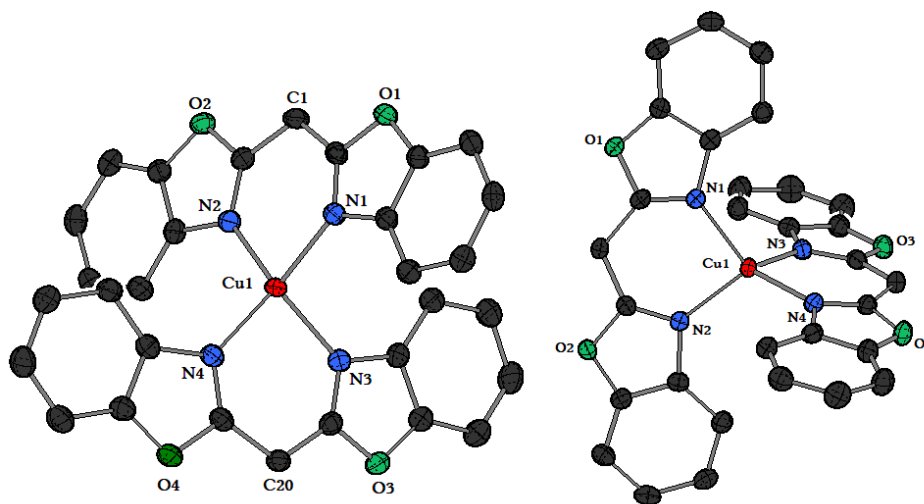


Abbildung 9.1: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Gegenanion wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. **Links:** Seitenansicht auf den Komplex. **Rechts:** Seitenansicht auf $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ mit einem Bis(benzoxazolyl)liganden senkrecht zur Papierebene.

Die beiden Liganden stehen verdreht zueinander, was in einer verzerrten Tetraedergeometrie um das Cu^{I} -Ion resultiert. Demzufolge betragen die Bisswinkel $\sim 90^\circ$ und die N-Cu-N Winkel zwischen den beiden Liganden $\sim 105\text{--}110^\circ$. Die Cu-N Abstände liegen in Bereich von 2.023 und 2.054 Å. Die genauen Bindungslänge und -winkel sind in der Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Tabelle 9.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$.

Bindungslänge	[Å]	Winkel	[°]
Cu(1)-N(1)	2.037(14)	N(2)-Cu(1)-N(4)	111.46(6)
Cu(1)-N(2)	2.042(14)	N(4)-Cu(1)-N(3)	90.68(6)
Cu(1)-N(3)	2.054(14)	N(3)-Cu(1)-N(1)	105.76(6)
Cu(1)-N(4)	2.023(14)	N(1)-Cu(1)-N(2)	90.72(6)
		N(2)-Cu(1)-N(3)	125.35(6)
		N(1)-Cu(1)-N(4)	137.52(6)

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 9.2) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In der Elementarzelle befindet sich ähnlich wie bei $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ ein Triflat-Anion. Im Vergleich zum homoleptischen Kupfer(I)-Komplex koordiniert nur eine Ligandeneinheit und zwei schwach koordinierende MeCN-Substituenten. Wiederum ist durch die vierfache Koordination eine verzerrte Tetraederumgebung am Kupferatom zu beobachten.

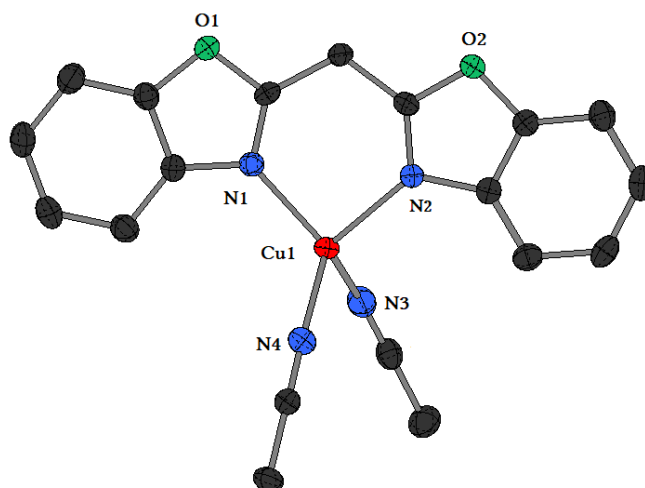


Abbildung 9.2: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Gegenanion wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Die Bindungslängen Cu(1)-N(1) und Cu(1)-N(2) sind kürzer als bei der homoleptischen Verbindung $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$. Der Winkel N(1)-Cu(1)-N(2) der beiden Kupfer(I)-Komplexen zeigt nur geringfügige Abweichung. In Tabelle 9.2 sind die relevanten Bindungslängen und -winkel des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ gegenübergestellt.

Tabelle 9.2: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und -winkel von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$.

Bindungslänge	[Å]	Winkel	[°]
Cu(1)-N(1)	2.028(14)	N(1)-Cu(1)-N(4)	117.36(6)
Cu(1)-N(2)	2.033(14)	N(4)-Cu(1)-N(3)	94.09(7)
Cu(1)-N(3)	2.101(15)	N(3)-Cu(1)-N(2)	101.37(6)
Cu(1)-N(4)	1.942(17)	N(2)-Cu(1)-N(1)	90.91(6)
		N(1)-Cu(1)-N(3)	125.40(6)
		N(2)-Cu(1)-N(4)	130.38(6)

Um den heteroleptischen $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ möglichst selektiv zu synthetisieren, wurde ein ^1H -NMR-Titrationsexperiment in deuteriertem Acetonitril unter Zugabe unterschiedlicher Äquivalente einer

[Cu(MeCN)₄]CF₃SO₃-Lösung durchgeführt. Die Reaktion wurde in CD₃CN verfolgt, da der homoleptische Komplex nur in diesem Lösungsmittel löslich war. Dies hatte jedoch zur Folge, dass es zum Austausch zwischen deuteriertem und undeuteriertem MeCN kam, weshalb die Integration und die damit verbundene Bestimmung des heteroleptischen Komplexes erschwert wurde. Zuerst wurde das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 9.3) vom Liganden aufgenommen.

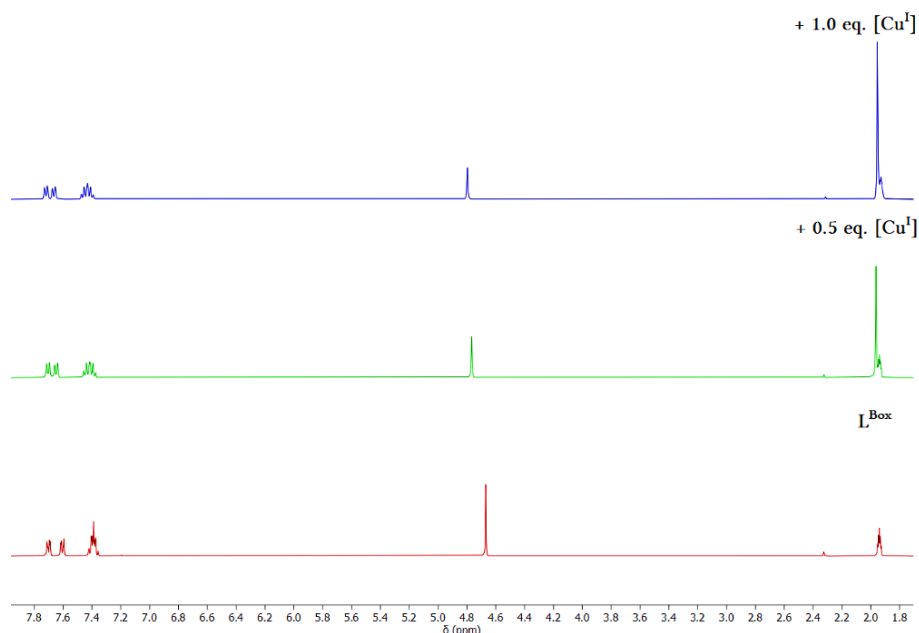
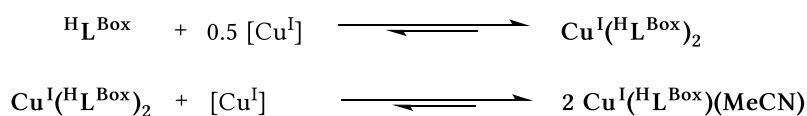


Abbildung 9.3: Titrationsexperiment des **HL^{Box}** mit [Cu(MeCN)₄]CF₃SO₃ in CD₃CN.

Nach der Zugabe von 0.5 eq. [Cu(MeCN)₄]CF₃SO₃ ([Cu^I]) erfolgte eine leichte Signalverschiebung der Protonen am Rückgrat ins Tieffeld ($\Delta\delta = \sim 0.1$ ppm). Zudem verschieben sich die Signale der Protonen im aromatischen Bereich geringfügig ins Tieffeld und die Kopplung zwischen den Protonen wird nicht aufgelöst. Das charakteristische Signal des Acetonitrils wurde bei einer chemischen Verschiebung von 1.96 ppm detektiert und entspricht eher der chemischen Verschiebung des freien MeCN. Demgegenüber steht der an das Cu^I-Zentrum koordinierende MeCN-Ligand, welcher eine chemische Verschiebung von ≈ 2.35 – 2.65 ppm (siehe Kapitel 9.7 **Cu^IL^{Box}** und 12.2 **Cu^IL^{Im}** in THF-*d*₈) zeigt. Nach der Zugabe von 1.0 eq. des Cu^I-Precursors wurde lediglich eine Intensitätszunahme des Acetonitril-Singulets beobachtet. Ansonsten wurde keine Veränderung der Resonanzen beobachtet. Bei einem Verhältnis von 2:1 Ligand zu Cu^I sollte sich ausschließlich der homoleptische Komplex **Cu^I(HL^{Box})₂** bilden. Sollte außerdem ein Gleichgewicht zwischen homo- und heteroleptischem Komplex vorliegen, würde eine weitere Zugabe des Kupfer-Precursors zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des heteroleptischen Komplexes führen (Schema 9.3).



Schema 9.3: Erwartete Gleichgewichte bei der Titrationsreaktion.

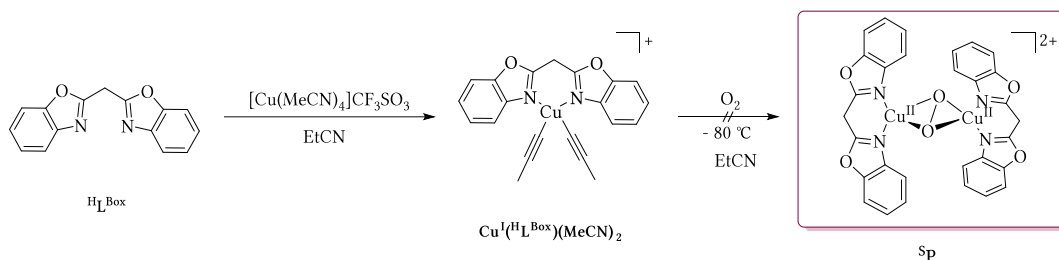
Bei der zweiten Gleichgewichtsreaktion wären unterschiedliche Signale zu erwarten, die sich durch die Bildung homoleptischer bzw. heteroleptischer Komplexe sowie durch den freien Liganden erklären ließen. Leider konnte anhand des aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 9.3) keine bemerkbaren Veränderungen festgestellt werden. Es konnte beobachtet werden, dass mit der stetigen Zugabe von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ die Intensität (Integral) des MeCN zunahm.

Basierend auf dem durchgeführten Titrationsexperiment konnte keine Aussage über das Verhalten bzw. Bildung des homoleptischen oder heteroleptischen Komplexes getroffen werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass in der Lösung unabhängig von der Zugabe von Cu^{I} -Precursor, der homoleptische Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ vorliegt.

Um weitere Informationen über das Verhalten des Liganden in der Lösung zu bekommen, wurden 2D-NMR-Experimente wie $^1\text{H},^1\text{H}$ -NOESY und ^1H -DOSY durchgeführt. Diese erbrachten jedoch keine weiteren Erkenntnisse über das Verhalten der Spezies in Lösung.

9.3 Kupplungsprodukt $(\text{L}^{\text{Box}})_2$

Obwohl der heteroleptische Komplex in Lösung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde einer Lösung aus dem Cu^{I} -Precursor und dem Liganden HL^{Box} molekularer Sauerstoff hinzugegeben, um aus einem teilweise *in situ* generierten Komplex eine *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Spezies **SP** zu erhalten (Schema 9.4).



Schema 9.4: Erwartete Sauerstoffaktivierung an $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ und Bildung der *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Spezies **SP**.

Dazu wurde eine entsprechende Lösung von HL^{Box} und $[\text{Cu}^{\text{I}}]$ in EtCN ($c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) hergestellt und auf 193 K abgekühlt. Im ersten Spektrum (Abbildung 9.4) der sauerstofffreien Reaktionslösung wurde eine intensive Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 372 \text{ nm}$ beobachtet mit einer Schulter bei 368 nm .

Nach dem Einleiten von Disauerstoff verschob sich das Absorptionsmaximum sowie auch die Schulter um 10 nm zu höheren Energien. Obwohl die entstandenen Absorptionsbanden liegen im Bereich der *side-on* μ - η^2 : η^2 -Peroxydickupfer(II)-Spezies SP .^[68,211,212] Da das erste Spektrum unter anaeroben Bedingungen aufgenommen wurde, kann es ausgeschlossen werden, dass es sich eine Cu/O₂-Spezies, wie in Kapitel 12.3 und 12.4 beschrieben wurde, gebildet hat.

Bei der Erwärmung der Lösung auf RT entstand eine neue Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$) mit der Schulter ($\lambda_{\text{max}} = 419 \text{ nm}$). Die Ausbildung dieser Banden ist, wie sich anhand weiterer Untersuchungen festgestellt wurde, auf das Kupplungsprodukt $(\text{L}^{\text{Box}})_2$ zurückzuführen, welches in nachfolgenden Abschnitten genauer diskutiert werden soll.

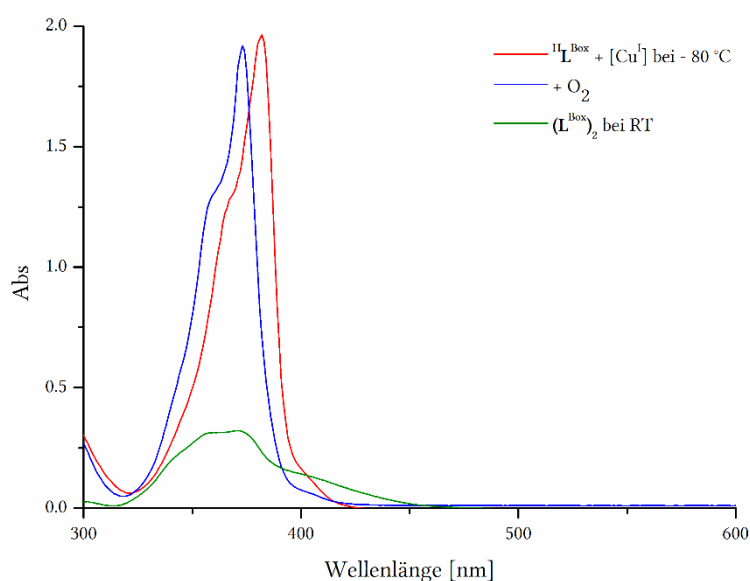
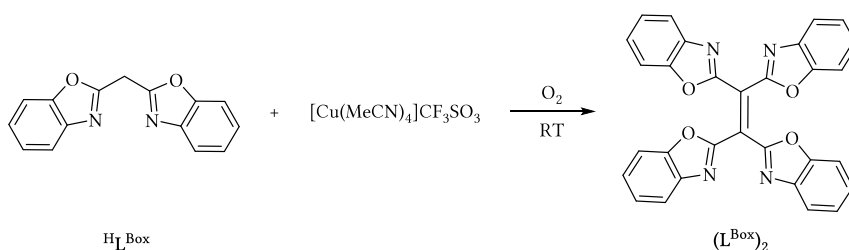


Abbildung 9.4: UV-vis Spektrum der Sauerstoffaktivierung an Cu^I-Komplex *in situ* bei 193 K in EtCN.

Es ist davon auszugehen, dass durch die Oxidation der koordinierenden Liganden $\text{H}^{\text{L}}\text{Box}$ bzw. des freien Liganden das Kupplungsprodukt der beiden Benzoxazolyssysteme (Schema 9.5) entstand. Eine ähnliche oxidative Kupplung wurde bei den $\text{R}^{\text{H}}\text{Box}$ (R = H, Me) aus der Forschungsgruppe MEYER beobachtet, wenn der Ligand mit CuCl₂·2H₂O umgesetzt wurde. Durch Zugabe der Kupferverbindung erfolgte eine oxidative Kupplung am Rückgrat zweier Box-Liganden und die Reduktion von koordinierendem Cu^{II} zu Cu^I. Durch die Umsetzung einer Reaktionslösung mit dem ionentauschenden Polymer Chelex 100, wurde das Kupferchlorid aus dem Komplex entfernt und das Kupplungsprodukt $(\text{R}^{\text{Box}})_2$ zweier Liganden erhalten.^[213]



Schema 9.5: Reaktion, die möglicherweise zur Entstehung des Kupplungsproduktes (**L^{Box}**)₂ führt.

Aus der Reaktionslösung konnten nach 1 d bei RT grüne Kristalle isoliert werden, diese waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet. Das Kupplungsprodukt (Abbildung 9.5) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit die ein Inversionszentrum aufweist. Durch den sterischen Anspruch sind die beiden Bis(benzoxazolyl)-Einheiten um ~90° zueinander verdreht. Der zentrale C–C-Abstand entspricht mit 1.35 Å einer Doppelbindung. Daraus resultiert, dass bei der Oxidationsreaktion die vollständige Deprotonierung am Rückgrat stattgefunden haben muss. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkeln sind in der Tabelle 9.3 zusammengefasst.

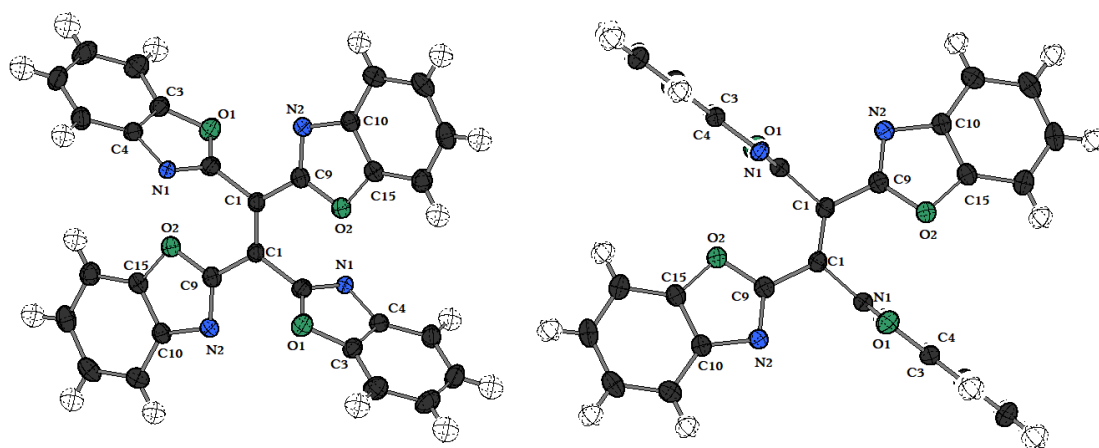


Abbildung 9.5: Molekülstruktur des Kupplungsproduktes (**L^{Box}**)₂ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). **Links:** Seitenansicht auf den Komplex. **Rechts:** Seitenansicht auf (**L^{Box}**)₂ mit einem Bis(benzoxazolyl)liganden senkrecht zur Papierebene.

Tabelle 9.3: Relevante Bindungslängen und -winkel von Kupplungsproduktes (**L^{Box}**)₂.

Bindungslänge	[Å]	Winkel	[°]
C(1)-C(1)	1.351(3)	C(2)-C(1)-C(9)	113.82(11)
C(2)-N(1)	1.305(17)	O(1)-C(2)-N(1)	116.62(11)
C(2)-O(1)	1.331(17)	N(2)-C(9)-O(2)	115.81(12)
C(9)-N(2)	1.303(18)		
C(9)-O(2)	1.357(16)		

Im Vergleich zu dem isolierten Kupplungsprodukt mit Liganden ^HH^{Box} beträgt die Bindungslänge zwischen beiden verknüpften Kohlenstoffatomen 1.3493 Å, welche geringfügig kürzer ist, als bei dem vorherig diskutierten Molekül. Die Torsionswinkel von (**L^{Box}**)₂ (N=C-C=C) sind kleiner (75.69° und 172.0°), als bei der strukturell verwandten Verbindung (98° und 177°).^[213]

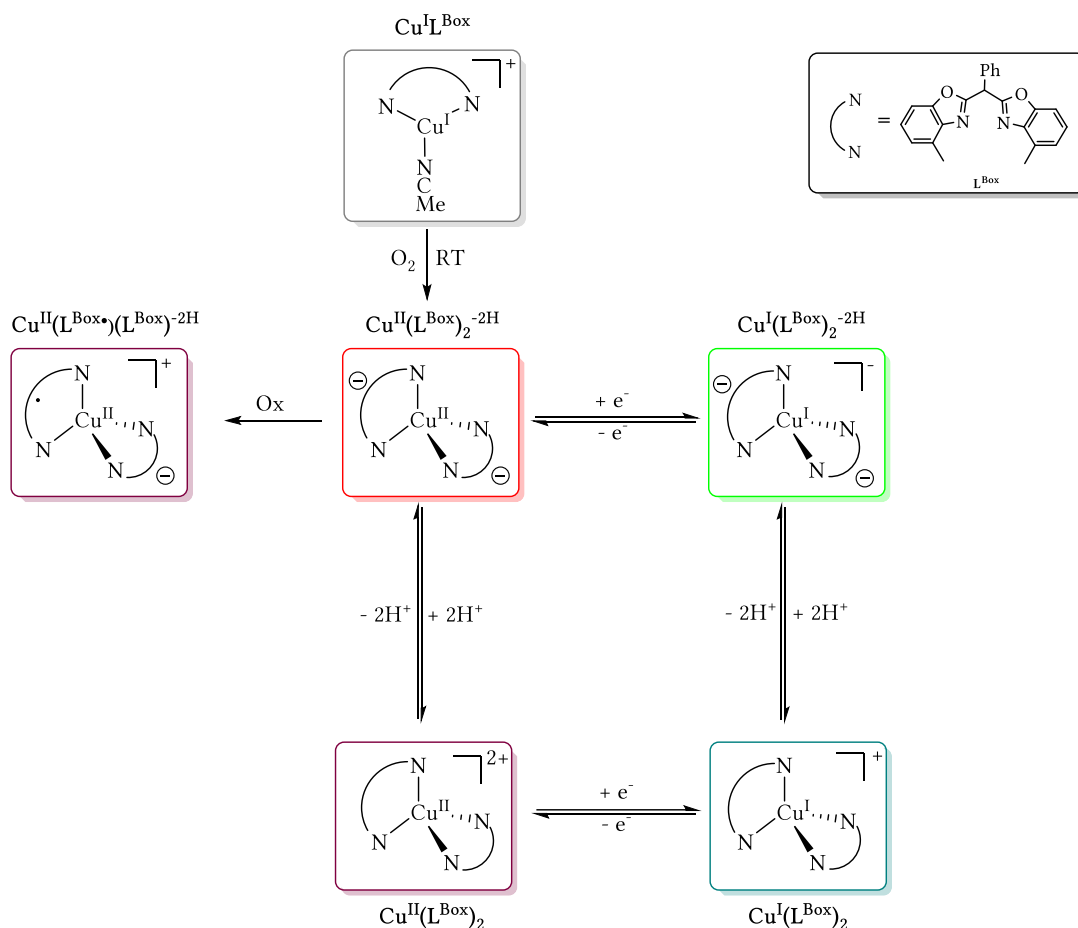
Zusätzlich wurde der entstandene Kupplungsprodukt (**L^{Box}**)₂ mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei Multipletts ($\delta = 7.36-7.47$ und $\delta = 7.71-7.79$ ppm). im aromatischen Bereich, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Die vollständige Deprotonierung wurde durch die nicht vorhandenen Signale der Linkereinheit bestätigt.

Darüber hinaus wurde mittels UV-vis spektroskopischer Untersuchung einiger Kristalle gezeigt, dass die verbreitete Absorptionsbande bei $\lambda = 364$ nm auf das Kupplungsprodukt zurückgeführt werden kann, die

bereits bei der direkten Sauerstoffaktivierung der Reaktionslösung aus HL^{Box} und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$ beobachtet werden konnte (Abbildung 9.4).

9.4 Übersicht der Verbindungen

Im folgenden Schema 9.6 sind bis(benzoxazolyl)basierten Cu^{I/II}-Komplexe, die in den nächsten Kapiteln ausführlicher beschrieben werden, dargestellt. Diese vereinfachte Übersicht dient dazu, die später beschriebenen Reaktionen besser nachvollziehen zu können.



Schema 9.6: Übersicht der bis(benzoxazolyl)basierten Cu^{I/II}-Komplexe. Die farbigen Kästchen beziehen sich auf die Farbe der Komplexe in Lösung.

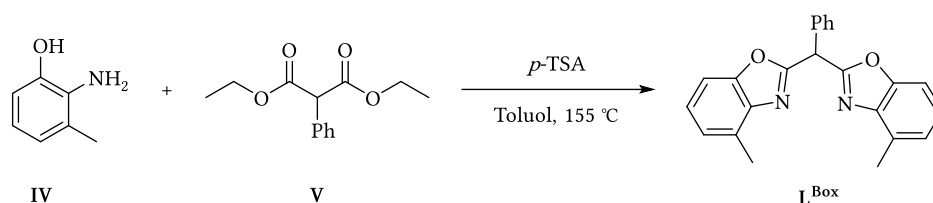
Der Cu^IL^{Box} wurde nach Komplexierung von L^{Box} mit 1 eq. [Cu(MeCN)₄]OTf kristallisiert (Kapitel 9.7). Darüber hinaus wurde bei der Umsetzung von Cu^IL^{Box} mit Sauerstoff bei RT der deprotonierte homoleptische Komplex Cu^{II}(L^{Box})₂^{-2H} (Kapitel 9.9) isoliert. Anschließend wurden die Redox Eigenschaften und das Reaktionsverhalten bei Protonierung untersucht (Kapitel 9.10-9.14).

9.5 2,2'-(Phenylmethylen)bis(4-methylbenzo[d]oxazol) (L^{Box})

Im vorherigen Kapitel wurden die homo- und der heteroleptische Cu^I-Komplexe des Liganden H^IL^{Box} beschrieben. Um die Entstehung einer homoleptischen Spezies zu verhindern, wurde der Bis(benzoxazolyl)ligand modifiziert. Um den sterischen Effekt zu erhöhen, wurden Methylgruppen in *ortho*-Position zum Stickstoffatom eingeführt. Weiterhin um den strukturell verwandten Kupfer(I)-

Komplex des Liganden **Ph₂HBox**^[197,213] nachzuahmen, wurde ein Phenylsubstituent am Rückgrat eingeführt, welcher die Kopplung zweier Liganden an dem Rückgrat vermeiden soll.

Der 2,2'-(Phenylmethyl)bis(4-methylbenzo[*d*]oxazol)-Ligand oder auch kurz **L^{Box}** wurde in einer einstufigen Synthese hergestellt. 2-Amino-3-methylphenol (**IV**) und Diethylphenylmalonat (**V**) wurden in Toluol suspendiert und mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure versetzt (Schema 9.7). Daraufhin wurde die Mischung über drei Wochen bei 155 °C unter Rückfluss erwärmt. Durch diese Kondensations- und Ringschließungsreaktion (Schema 9.7) wurde das gewünschte Produkt nach Aufreinigung in einer Ausbeute von 36% erhalten.



Schema 9.7: Synthese von **L^{Box}**.

Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Silicagel (1:9 EtOAc/Pentan) und anschließendem Waschen mit kaltem (243 K) Acetonitril. Durch die Umkristallisation aus Ethanol wurde **L^{Box}** als farbloser semikristalliner Feststoff erhalten.

Die Charakterisierung erfolgte anhand von ESI⁺-Massenspektrometrie und NMR-spektroskopischer Methoden. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen dominanten Peak, welcher mit der Molekülmasse $m/z = 355$ (100) übereinstimmt.

NMR-Experimente

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 9.6) zeigt eine chemische Verschiebung $\delta = 6.23$ ppm für das am Rückgrat gebundene Proton. Ein scharfes Singulett bei $\delta = 2.53$ ppm ist durch die Methylgruppen an den Arylsystemen zu erklären. Des Weiteren konnten die aromatischen Wasserstoffatome mit Hilfe von 2D-NMR Methoden wie ¹H,¹H-COSY, ¹H,¹H-NOESY, ¹H,¹³C-HSQC, ¹H,¹⁵N-HMBC zugeordnet werden.

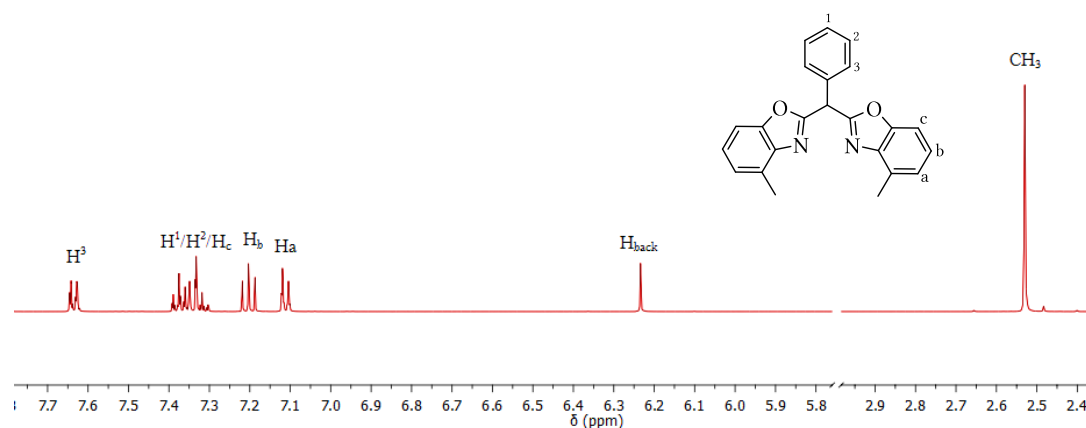


Abbildung 9.6: ^1H -NMR-Spektrum von L^{Box} in $\text{THF}-d_8$ bei RT.

Zusätzlich zeigt das gemessene $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektrum (Abbildung 9.7) die Kopplung des Protons am Rückgrat ($\delta_{\text{H}} = 6.23 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{N}} = -133.0 \text{ ppm}$) mit den Stickstoffatomen im Oxazolinsystem. Im Vergleich zu den literaturbekannten $\text{Ph}_2\text{H}^{\text{Box}}$ liegt die chemische Verschiebung des koppelnden Stickstoffatoms δ_{N} bei -132 ppm .^[213]

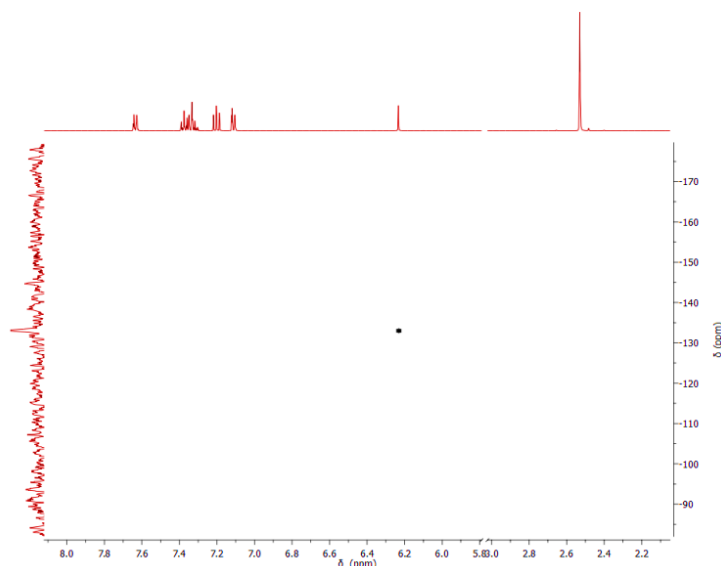
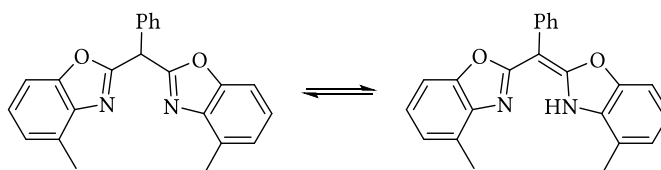


Abbildung 9.7: $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektrum von L^{Box} in $\text{THF}-d_8$.

In früheren Forschungsarbeiten der Arbeitsgruppe MEYER *et al.* mit dem $\text{Ph}_2\text{H}^{\text{Box}}$ Liganden wurde bei tiefen Temperaturen (223 K , CDCl_3) eine Imin-Enamin-Tautomerie festgestellt^[197].

Da der neue synthetisierte L^{Box} Ligand ähnliche strukturelle Eigenschaften aufweist, wurde dieser mittels NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen auf eine eventuell vorhandene Tautomerie (Schema 9.8) untersucht.



Schema 9.8: Erwartete Tautomerie des L^{Box} .

Dementsprechend wurde ein ^1H -NMR Spektrum von L^{Box} bei 223 K in $\text{THF}-d_8$ aufgenommen. Es wurden allerdings keine signifikanten Veränderungen des ^1H -NMR-Spektrums, wie sie bei einer Tautomerie zu erwarten wären, beobachtet. Das scharfe Singulett des Protons am Rückgrat liegt weiterhin bei $\delta = 6.42 \text{ ppm}$ und die bei einer Tautomerie zu erwartende weit ins Tieffeld verschobene Resonanz war nicht vorhanden. Darüber hinaus konnte auch beim Abkühlen der Probe auf 193 K kein verbreitertes Signal des NH -Protons oder ein Verschwinden des CH -Protons detektiert werden. Das Gleichgewicht liegt daher auf der Seite der Diimin-Spezies. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass durch die Bildung einer Enamin-Form die Aromazität im Oxazol-Ring verloren geht, was thermodynamisch ungünstig ist.

Dieses Verhalten ist vergleichbar mit vorherigen Forschungsergebnissen, bei denen die Tautomerie des substituierten Bis(oxazol)s ($R^H\text{Box}$ mit $R=H, Me$ und tBu) untersucht wurde.^[197]

DOSY

Des Weiteren wurde vom L^{Box} Liganden ein ^1H -DOSY-NMR-Spektrum aufgenommen, um das Verhalten des Moleküls und von diesem abgeleitete Komplexe (Schema 9.6) in Lösung besser beschreiben zu können. Mit der Software *TopSpin* 4.07 wurde der Diffusionskoeffizient D durch das Anlegen der Gradientenkurve ermittelt. Anschließend wurde der hydrodynamische Radius r_H mit Hilfe der Stokes-Einstein Gleichung (Gleichung 9.1) berechnet.^[214,215]

(Gleichung 9.1)
$$r_H = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

Hierbei wurde die Viskosität η des THF bei 298 K (0.48 mPa·s) eingesetzt.^[216] Allgemein wird bei dieser Gleichung von einer sphärischen Molekülgestalt der Teilchen ausgegangen. Je größer das Molekül ist, desto langsamer bewegt es sich im Vergleich zu Teilchen mit kleineren Massen. Dementsprechend ist im Fall von größeren Molekülen der Diffusionskoeffizient geringer.^[217]

In der Abbildung 9.8 ist das ^1H -DOSY-NMR-Spektrum abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Protonen dem Liganden zugeordnet werden können. Der Diffusionskoeffizient beträgt $9.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ woraus ein hydrodynamischer Radius von $r_H = 5.27 \text{ \AA}$ resultiert.

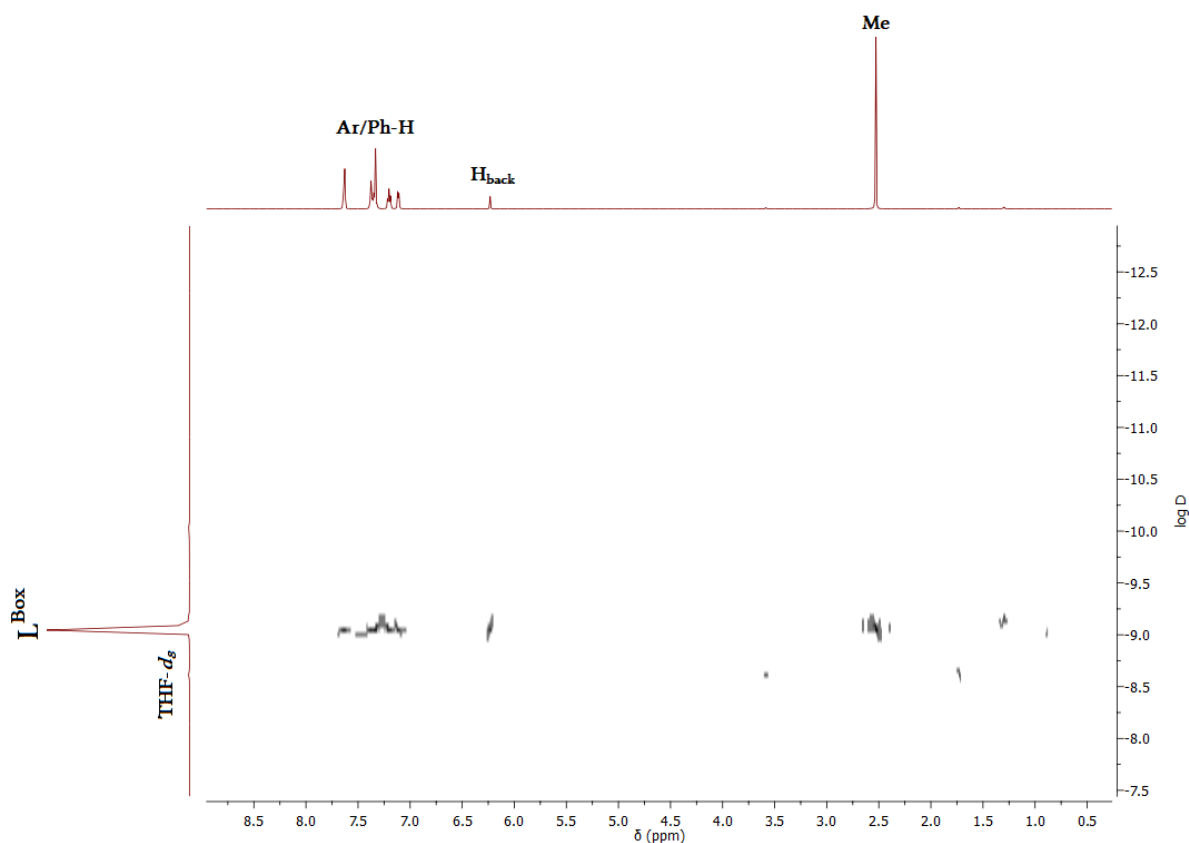


Abbildung 9.8: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum von L^{Box} in THF- d_8 bei RT.

In den folgenden Kapiteln werden die Diffusionskoeffizienten synthetisierter Cu-Komplexe im Vergleich zu dem gemessenen Liganden diskutiert (Kapiteln 9.7, 9.10 und 9.13).

Molekülstruktur im Festkörper

Nach der Aufreinigung des Liganden mittels Säulenchromatographie wuchsen in einzelnen Fraktionen farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Ligand, dessen Struktur in der Abbildung 9.9 dargestellt ist, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

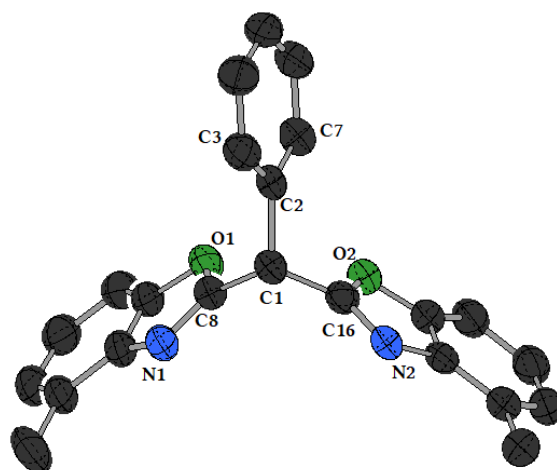


Abbildung 9.9: Molekülstruktur des Liganden L^{Box} (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Der Ligand liegt auch im Feststoff als Diimin vor, wobei die zwei Bis(benzoxazolylium)einheiten mit einem Winkel von 107.43° gegeneinander verdreht sind.

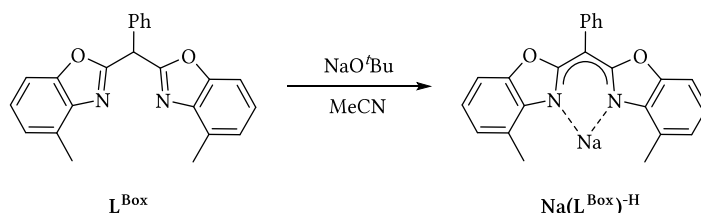
Der am Rückgrat gebundene Phenylsubstituent weist Torsionswinkel von 44.9° (C16-C1-C2-C7) und 76.3° (C8-C1-C2-C7) auf. Die Bindungslängen der beiden Oxazolyliumringe sind nicht identisch. Dies wird anhand der Bindungslängen und -winkel aus Tabelle 9.4 ersichtlich.

Tabelle 9.4: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und -winkel von L^{Box} .

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
C(16)-O(2)	1.384(7)	O(2)-C(16)-N(2)	114.90(4)
C(16)-N(2)	1.301(7)	O(1)-C(8)-N(1)	116.05(17)
C(8)-O(1)	1.365(2)	C(8)-C(1)-C(16)	107.2(9)
C(8)-N(1)	1.291(2)		
C(1)-C(2)	1.527(6)		
C(1)-C(8)	1.503(3)		

9.6 Deprotonierte Spezies $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$

Um den Liganden L^{Box} zu deprotonieren, wurde dieser mit 1 eq. NaO^tBu umgesetzt (Schema 9.9). Da sich die farblose Lösung unmittelbar nach der Zugabe des Natriumsalzes leuchtend gelb färbte, ist von einer raschen Deprotonierung, die mit einer Delokalisierung der negativen Ladung über den Liganden einhergeht, auszugehen.



Schema 9.9: Deprotonierungsreaktion von L^{Box} .

Die Reaktionslösung wurde 15 min gerührt und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Anschließend wurde der gelbe Feststoff in $\text{THF-}d_6$ gelöst. Nach der Deprotonierungsreaktion war nur noch ein geringer Teil des protonierten Liganden vorhanden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 9.10) zeigt die Signale des Liganden L^{Box} und der zu $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ deprotonierten Natriumspezies. Bei der deprotonierten Spezies sind die Signale am Aryl- bzw. Phenylring ins Hochfeld verschoben, hervorgerufen durch die Abschirmung, welche durch die Deprotonierung und Delokalisierung der negativen Ladung, verursacht wird.

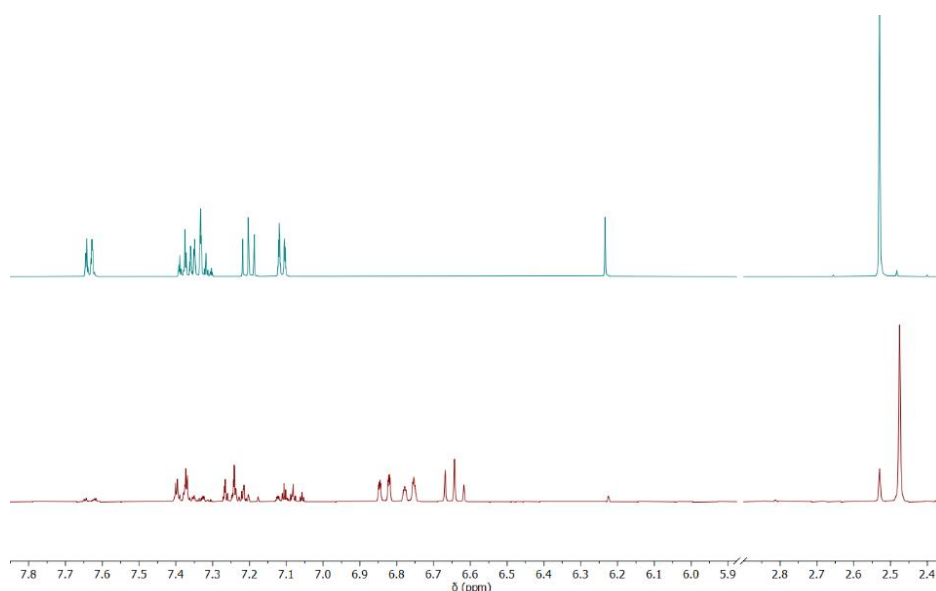


Abbildung 9.10: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von L^{Box} (oben) und deprotonierten Liganden $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ (unten).

Um die Redoxaktivität von $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ zu untersuchen, wurde ein CV in THF (0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$) aufgenommen (Abbildung 9.12). Der deprotonierte Ligand zeigt eine irreversible Oxidation bei $E = -0.67\text{ V}$. Aufgrund der anionischen Ladung des Liganden ist die Oxidation bevorzugt. Die Irreversibilität der Verbindung deutet auf eine Folgereaktion und ein EC-Mechanismus hin. Vermutlich

erfolgt nach der Oxidation die Bildung einer Radikalspezies, die auch bei der Oxidation von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ Komplex vermutet wurde (Kapitel 9.9).

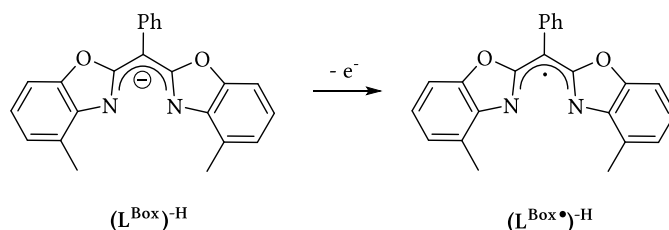


Abbildung 9.11: Vermutete oxidierte Spezies $(\text{L}^{\text{Box}\bullet})^{-\text{H}}$.

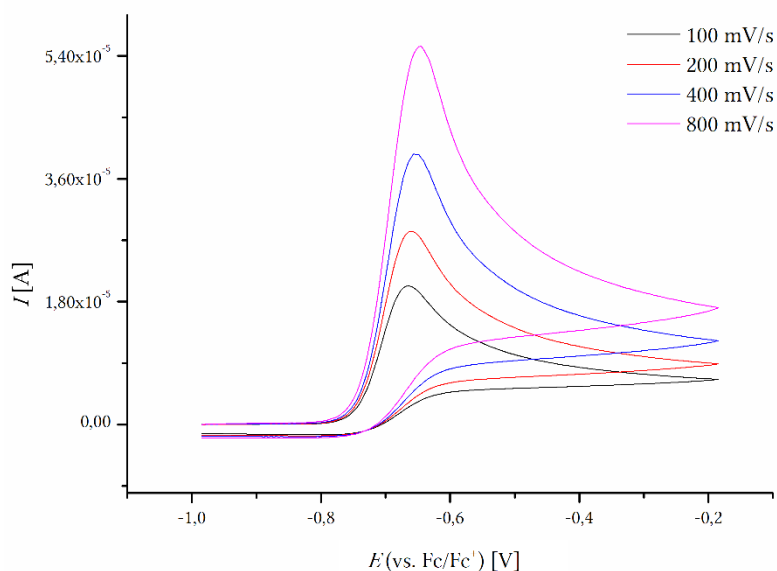
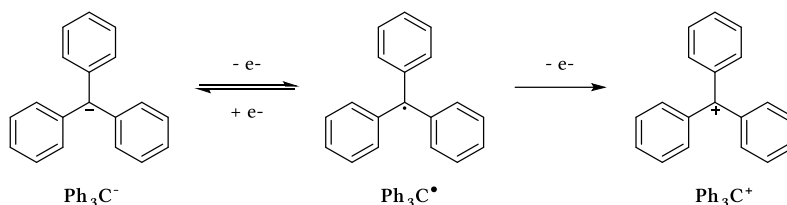


Abbildung 9.12: Cyclovoltammogramm von $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})^{-\text{H}}$ in THF ($0.1 \text{ M } [\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, als Referenz wurde Ferrocen verwendet.

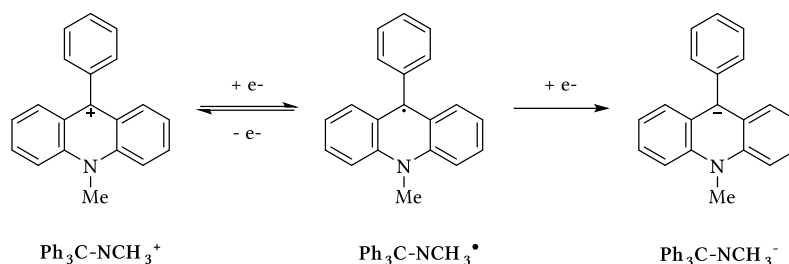
Bei der Oxidation von Triphenylmethylanion wird auch das entstehende Radikal an dem Kohlenstoffatom stabilisiert. Dieser zeigt eine reversible Oxidation bei $E = -1.20 \text{ V}$ (200 mV/s in Dimethylglycol vs. SCE, in $0.5 \text{ M } [\text{nC}_4\text{H}_9]_4\text{NClO}_4$). Darüber hinaus erfolgt eine zweite irreversible Oxidation bei einem chemischen Potential von $+0.57 \text{ V}$. Diese führt zur Bildung einer kationischen Spezies, die sich zersetzt (Schema 9.10).^[218]



Schema 9.10: Elektrochemische Oxidationsreaktionen von Triphenylmethylanion.^[218]

Es war auch möglich, die radikalische Spezies durch die Reduktion des entsprechenden Kations zu generieren. Das konnte die Forschungsgruppe SUTHERLAND *et. al.* mittels elektrochemischer Messungen und DFT-Rechnungen zeigen. Die erste Reduktion ist quasi reversibel und findet bei einem

elektrochemischen Potential $E = -0.94$ V (MeCN, 100 mV/s, vs. Fc/Fc⁺, 0.5 M [*n*Bu₄N]PF₆) statt. Die Irreversibilität der Reduktion von Radikal zu Anion ($E = -1.86$ V) auf die Zersetzung der Spezies zurückzuführen (Schema 9.11).^[219]



Schema 9.11: Elektrochemische Reduktion des **Ph₃C-NCH₃⁺** und weiterfolgende irreversible Reduktion zu **Ph₃C-NCH₃⁻**.^[219]

Im Vergleich zu den literaturbekannten Beispielen zeigt die erzeugte Radikalspezies (**L^{Box}•**)^H keine elektrochemische Stabilität, aufgrund der vermuteten Folgereaktion.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein UV-vis-Spektrum (Abbildung 9.13) des deprotonierten Liganden in THF-Lösung ($c = 1.88 \cdot 10^{-5}$ M) bei RT aufgenommen. Es konnten zwei Absorptionsbanden bei 345 ($9300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 403 nm ($59700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) beobachtet werden.

Mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen wurden das Absorptionsverhalten für **Na(L^{Box})⁻** aufgeklärt. Die Rechnungen ergaben, dass das Absorptionsmaximum im ultravioletten Spektrum bei 345 nm durch einen π - π^* -Übergang zustande kommt ($\text{H} \rightarrow \text{L}+4$). Die intensive und zugleich charakteristische Absorptionsbande bei 403 nm ($59700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) wird durch zwei Übergänge ($\text{H} \rightarrow \text{L}$ und $\text{H} \rightarrow \text{L}+1$) hervorgerufen und lässt sich auch auf einen π - π^* -Übergang zurückführen. Im Vergleich hierzu ist beim protonierten Liganden keine intensive Absorptionsbande in diesem Wellenlängenbereich zu finden (Abbildung 9.13). Vermutlich wird der π - π^* -Übergang durch die Deprotonierung an der Rückgratposition sowie Delokalisation des π -Systems deutlich hervorgerufen, was sich auch in der hohen Intensität widerspiegelt. Weiterhin wurde eine Schulter bei 386 nm detektiert.

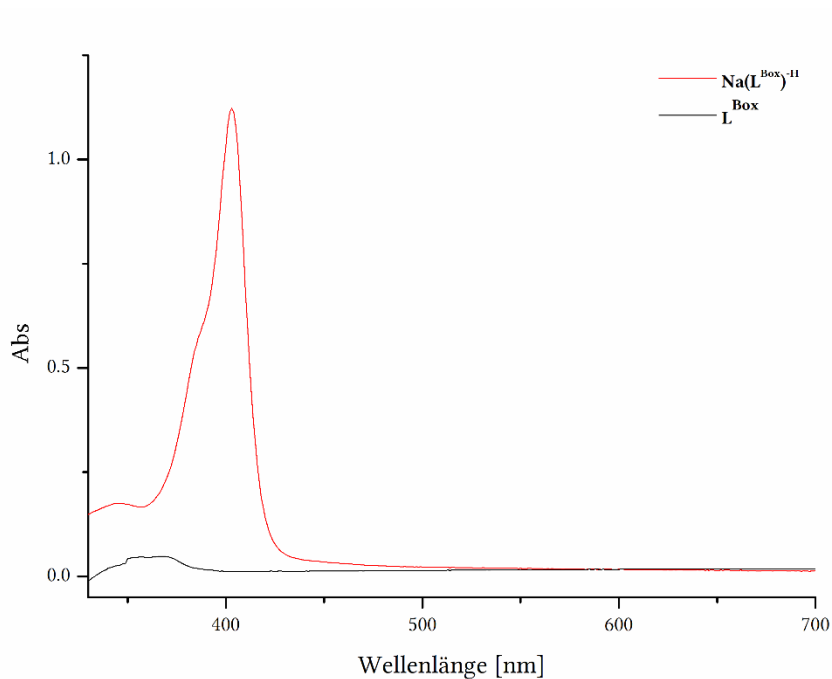


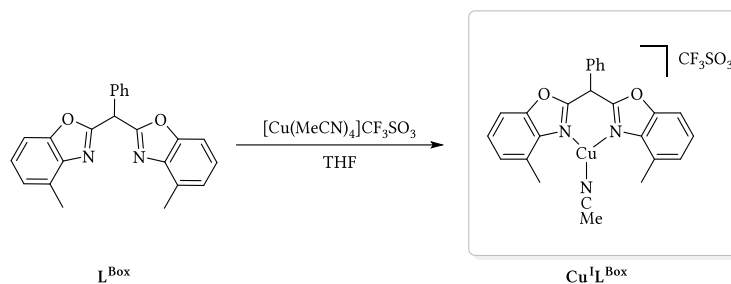
Abbildung 9.13: UV-vis-Spektrum von $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})^{-\text{II}}$ und L^{Box} in THF bei RT ($c = 1.88 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Eine vergleichbare Absorptionsbande kommt in den aufgeführten $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen vor. Für eine ausführliche Diskussion des Ursprungs wurden TD-DFT-Rechnungen durchgeführt ($\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ Kapitel 9.9, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box} \cdot})(\text{L}^{\text{Box}})^{-2\text{H}}$ Kapitel 9.11, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Kapitel 9.12, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ 9.13).

9.7 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$

In der Forschungsgruppe MEYER *et al.* wurde die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs mit unterschiedlichen Cu^{I} -Komplexen bei Tieftemperaturexperimenten mittels UV-vis-Spektroskopie verfolgt.^[63,65] Unter anderem konnte die erfolgreiche Bildung der *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxdikupfer(II)-Spezies **SP** nachgewiesen und dessen Umwandlung in einen bis($\mu\text{-oxo}$)-Dikupfer (III)-Komplex **O** bestätigt werden.^[63]

Der Ligand wurde unter Inertbedingungen in sauerstofffreiem THF gelöst und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (Schema 9.12) hinzugefügt. Unmittelbar nach Zugabe des Salzes färbte sich die Reaktionslösung violett. Diese entfärbte sich allerdings wieder, nachdem die Lösung 3 d gerührt worden war. Durch Gasdiffusion von Et_2O in eine THF Reaktionslösung konnten farblose Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, isoliert werden.



Schema 9.12: Synthese des Kupfer(I)-Komplexes **Cu^IL^{Box}**.

Der Komplex **Cu^IL^{Box}** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen und zwei fehlgeordneten THF-Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 9.14).

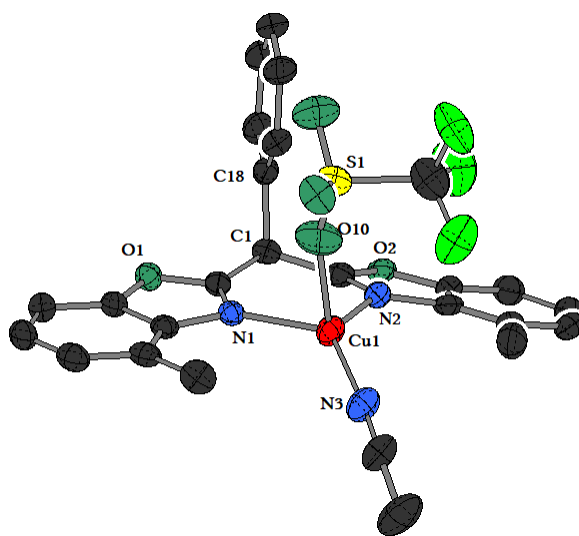


Abbildung 9.14: Molekülstruktur des Komplexes **Cu^IL^{Box}** (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

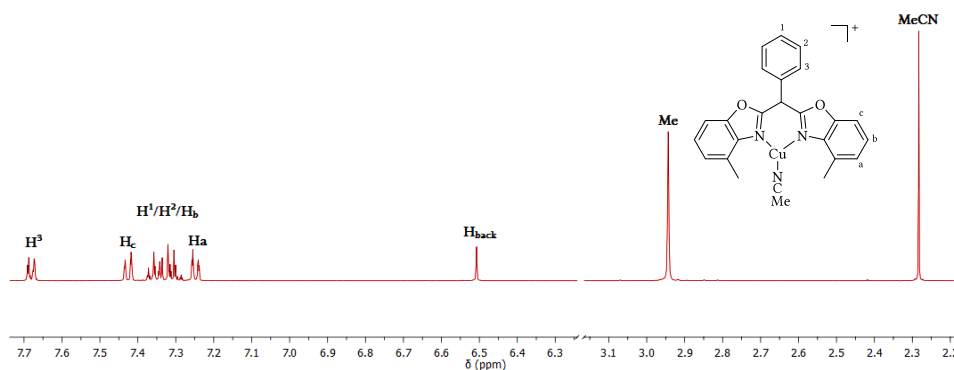
Das Kupferzentrum weist eine verzerrt tetraedrische (3+1)-Koordinationsumgebung mit einem langem Cu-O Kontakt auf. Dabei beträgt der N(2)-Cu(1)-O(10) Winkel 109.37° und entspricht somit nahezu dem perfekten Tetraederwinkel. Des Weiteren ist der Bisswinkel des Chelatliganden N(2)-Cu(1)-N(1) $95.30(11)^\circ$ kleiner als die Winkel zwischen den Stickstoffatomen des Acetonitrils und des **L^{Box}** (siehe Tabelle 9.5). In Relation zum verwandten bis(oxazolin)basierten Cu^I-Komplex $[(\text{H}^{\text{Ph}}\text{BOX})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ ^[65] werden ein geweiteter Bisswinkel von $95.30(11)^\circ$ und N-Cu-N Winkel zwischen **L^{Box}** und Acetonitril von $125.83(13)$ sowie $128.08(13)^\circ$ beobachtet. Die Phenylgruppe steht aufgrund der sp^3 -Hybridisierung am Linker-Kohlenstoffatom nahezu senkrecht zur C_3N_2 -Einheit und fast parallel zu den beiden Diiminfunktionen. In Tabelle 9.5 sind die relevanten Bindungsabstände und -winkel des **Cu^IL^{Box}** zusammengefasst.

Tabelle 9.5: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und -winkel von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$.

Bindungslänge	[Å]	Winkel	[°]
N(1)-Cu(1)	2.031(25)	N(1)-Cu(1)-N(3)	128.08(13)
N(2)-Cu(1)	2.024(29)	N(3)-Cu(1)-N(2)	125.83(13)
N(3)-Cu(1)	1.889(34)	N(2)-Cu(1)-N(1)	95.30(11)
O(10)-Cu(1)	2.373(34)	N(2)-Cu(1)-O(10)	109.37(12)
		N(1)-Cu(1)-O(10)	89.79(12)
		N(3)-Cu(1)-O(10)	102.30(13)
		C(2)-C(1)-C(10)	115.21(25)

Charakterisierung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ in Lösung

Um den Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ vollständig zu charakterisieren, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 9.15) konnten mittels 2D-NMR-spektroskopischen Methoden eindeutig zugeordnet werden. Die Resonanzen des Ligandengerüsts werden durch die Koordination des Kupfers stärker entschirmt und dadurch ins Tieffeld verschoben. Das charakteristische Signal des koordinierenden MeCN liegt in THF- d_6 bei einer chemischen Verschiebung von 2.28 ppm.

**Abbildung 9.15:** ^1H -NMR-Spektrum von Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ in THF- d_6 .

Aus dem aufgenommenen ^1H -DOSY-Spektrum (Abbildung 9.16) bei RT konnte der Diffusionskoeffizient $D_K = 7.74 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ ermittelt werden. Aus dem Spektrum wird auch ersichtlich, dass die Cu^{I} -Verbindung als einziger Komplex in der Lösung vorliegt. Außerdem zeigt der MeCN einen abweichenden Diffusionskoeffizienten $D = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dies kann vermutlich durch den schnellen Austausch mit dem Lösungsmittel hervorgerufen werden. Zudem gilt MeCN als schwachkoordinierender Ligand. In zukünftigen Arbeiten sollten die ^1H -DOSY-Experimente bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden, um den Austausch zu verlangsamen.

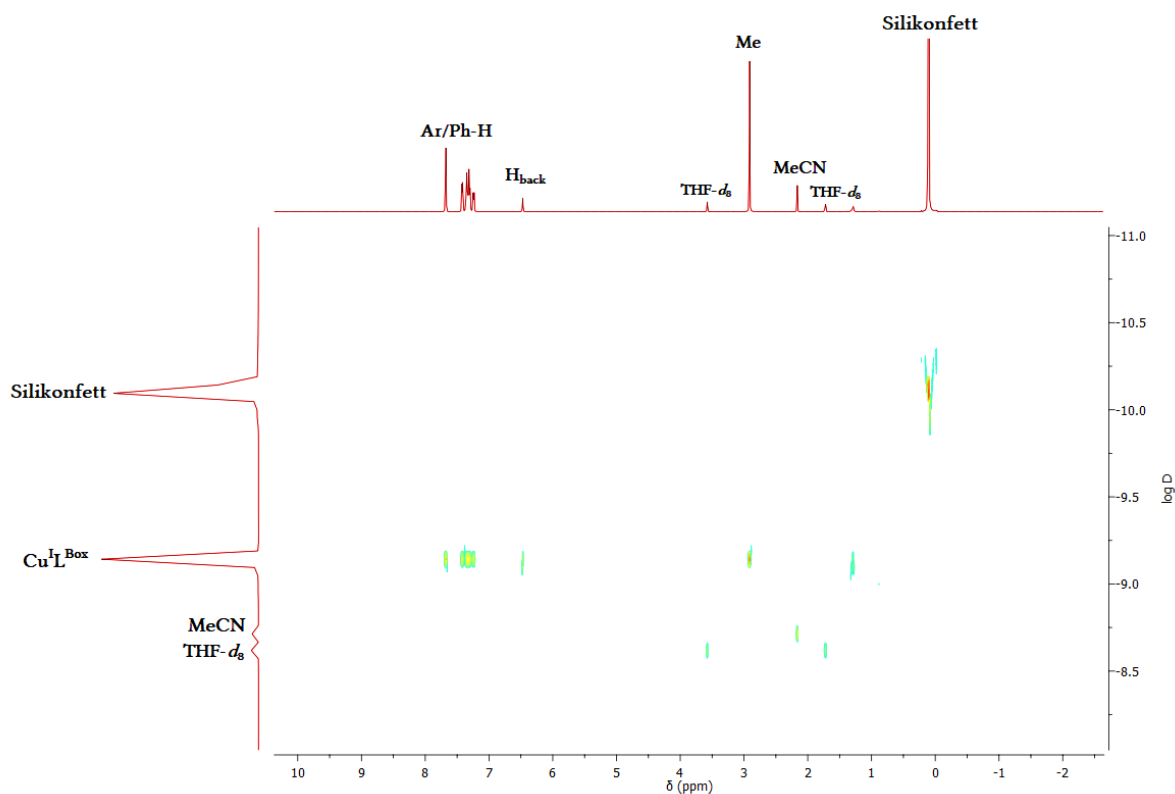


Abbildung 9.16: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des kristallinen $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ gemessen in $\text{THF}-d_8$ bei 298 K.

Weiterhin wurden mehrere spektroskopische Untersuchungen (^1H -NMR-, UV-vis-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie) durchgeführt, um festzustellen, welche Spezies für die violette Verfärbung der Cu^{I} -Reaktionslösung verantwortlich sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im folgenden Abschnitt genauer diskutiert werden.

In situ generierte Cu^{I} -Spezies vs. Feststoff

Bei der Synthese des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ wurde zu Beginn der Reaktion eine violette Färbung der Lösung beobachtet, welche unabhängig vom Lösungsmittel (THF, MeCN, Aceton, DCM, MeOH, Chloroform) etwa nach drei Tagen verschwand. Farblose Kristalle wurden durch Gasdiffusion von Et_2O in eine THF-Komplexlösung erhalten, welche nach der röntgenkristallographischen Untersuchung die Struktur des gewünschten heteroleptischen Cu^{I} -Komplexes bestätigten (Abbildung 9.17). Um aufzuklären wodurch die violette Färbung zustande kommt, wurde die Reaktion über 3 d mittels ^1H -NMR-, UV-vis-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie verfolgt. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser Messungen aufgeführt.

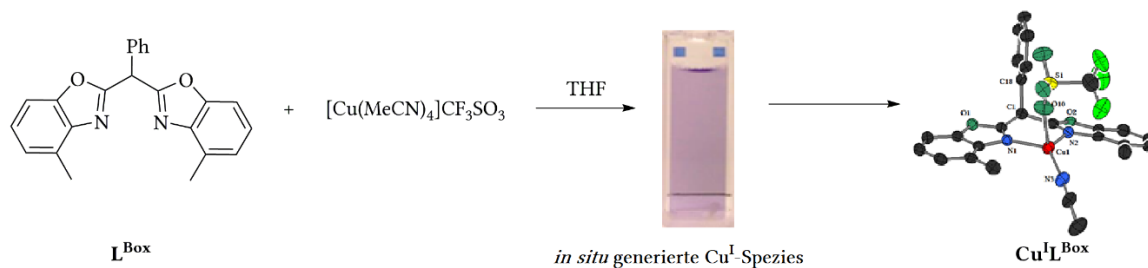


Abbildung 9.17: Reaktion des Liganden L^{Box} mit einem Äquivalent $[Cu(MeCN)_4]OTf$ in THF. In der Mitte ist eine UV-vis-Küvette mit der violetten Verfärbung der Reaktionslösung dargestellt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Bei der Umsetzung des Liganden L^{Box} mit einem Äquivalent $[Cu(MeCN)_4]OTf$ in THF verfärbte sich die Lösung zunächst violett. Unmittelbar nachdem die Reaktionslösung hergestellt worden war, wurde über 3 d im Abstand von jeweils 8 h ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen (Abbildung 9.18). Nach drei Tagen hatte sich die Reaktionslösung vollständig entfärbt. Es konnten keine merklichen Veränderungen der chemischen Verschiebung oder die Entstehung neuer Signale beobachtet werden.

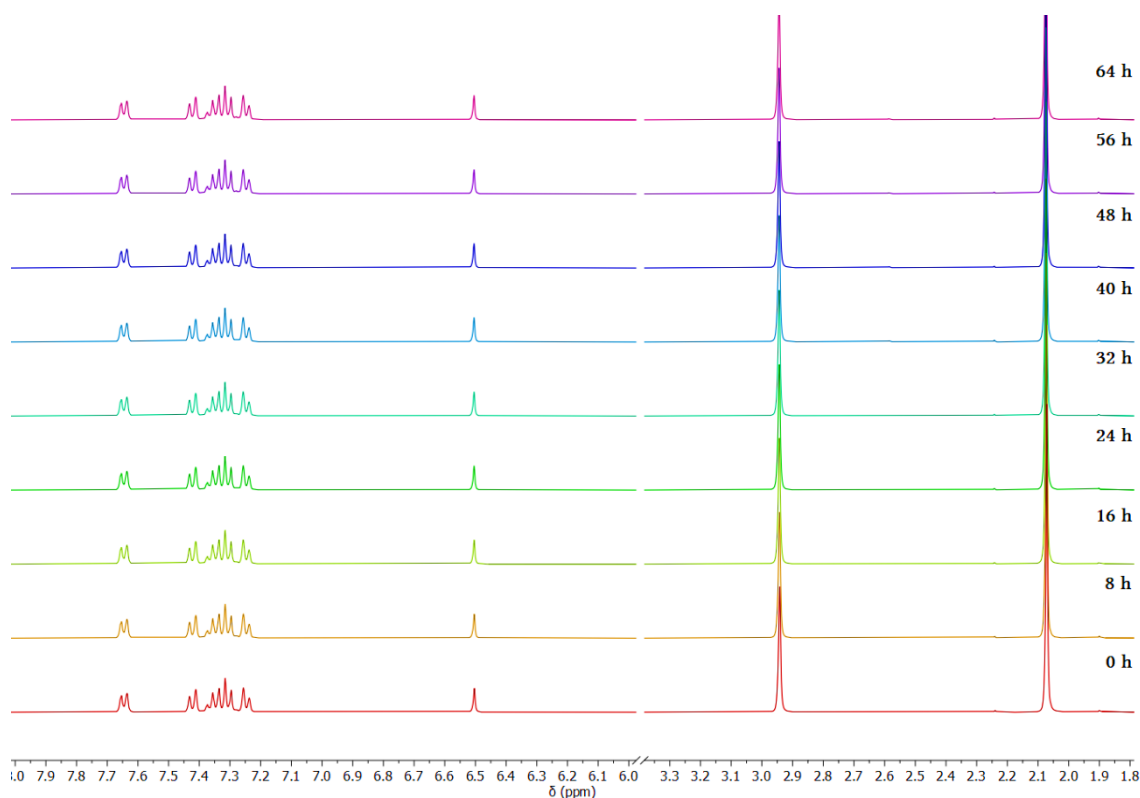


Abbildung 9.18: Zeitabhängige Messung der *in situ* generierten Cu^I -Spezies in THF-*ds*.

Um einen besseren Einblick über das Reaktionsgeschehen zu erhalten, sind die $^1\text{H-NMR}$ Spektren des freien Liganden L^{Box} , des kristallisierten Komplexes $Cu^I L^{\text{Box}}$ und des Reaktionsverlaufs der *in situ* generierten Cu^I -Spezies in Abbildung 9.19 gegenübergestellt.

in situ generierte Cu^I-Spezies

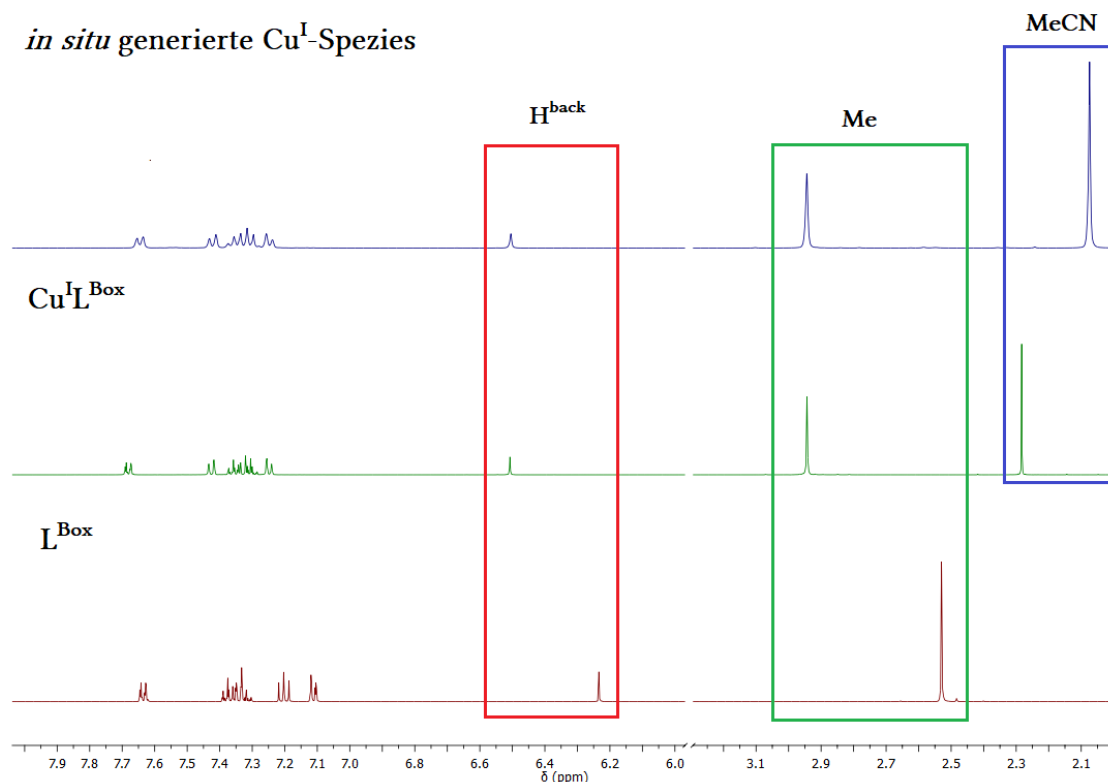


Abbildung 9.19: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von L^{Box}, Cu^IL^{Box} und der *in situ* generierten Cu^I-Spezies in THF-*d*₈.

Im Vergleich zum freien Liganden L^{Box} fällt auf, dass die Signale der *in situ* generierten Cu^I-Spezies wahrscheinlich aufgrund der Koordination an das Cu^I-Zentrum ins Tieffeld (Tabelle 9.6) verschoben sind. Die Resonanzen der Cu^IL^{Box}- und der *in situ* generierten Cu^I-Verbindung stimmen bis auf das Signal des koordinierenden MeCN überein. Das Acetonitrilmolekül des Cu^IL^{Box} mit einem Integral von drei Protonen ist ins Tieffeld (2.28 ppm) verschoben, wohingegen die *in situ* generierte Cu^I-Spezies eine chemische Verschiebung von 2.07 ppm und ein Integral von 12 H aufweist.

Tabelle 9.6: Vergleich der chemischen Verschiebungen des Liganden L^{Box}, des isolierten Komplexes Cu^IL^{Box} und der *in situ* generierten Cu^I-Spezies in THF-*d*₈. In Klammern ist das Integral der Methylprotonen des Acetonitrils angegeben. Die chemische Verschiebung des freien MeCN beträgt 1.95 ppm

δ (ppm)	H ^{back}	Me	MeCN
L ^{Box}	6.23	2.53	-
Cu ^I L ^{Box}	6.51	2.94	2.28 (3)
<i>in situ</i>	6.50	2.94	2.07 (12)

Es ist davon auszugehen, dass sich bei der *in situ* Reaktion der koordinierte MeCN-Ligand sich mit den freien MeCN-Molekülen in der Lösung austauscht. Deswegen stimmt nicht die chemische Verschiebung und die integrale Intensität des Singulett zwischen Cu^IL^{Box} und *in situ* generierten Cu^I-Spezies. Bei der ¹H-NMR-Messung bei tiefen Temperaturen konnte wahrscheinlich der Austausch verlangsamt werden, und am Ende sollten sich jeweils ein Signal für das koordinierende MeCN und für die frei vorliegenden MeCN-Moleküle ergeben. Bei den ¹H-NMR-Messungen konnten keine Hinweise auf die Entstehung der

violetten Färbung gewonnen werden. Demzufolge wurde der UV-vis-Spektrum der *in situ* generierten Cu^I-Spezies detektiert.

UV-vis-Spektroskopie

In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion des L^{Box} Liganden mit [Cu(MeCN)₄]OTf mittels UV-vis-Spektroskopie über 3 d bei RT verfolgt (Abbildung 9.20). Die anfänglich schwach violett Reaktionslösung ($c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ M) offenbarte eine Absorptionsbande bei 390 nm.

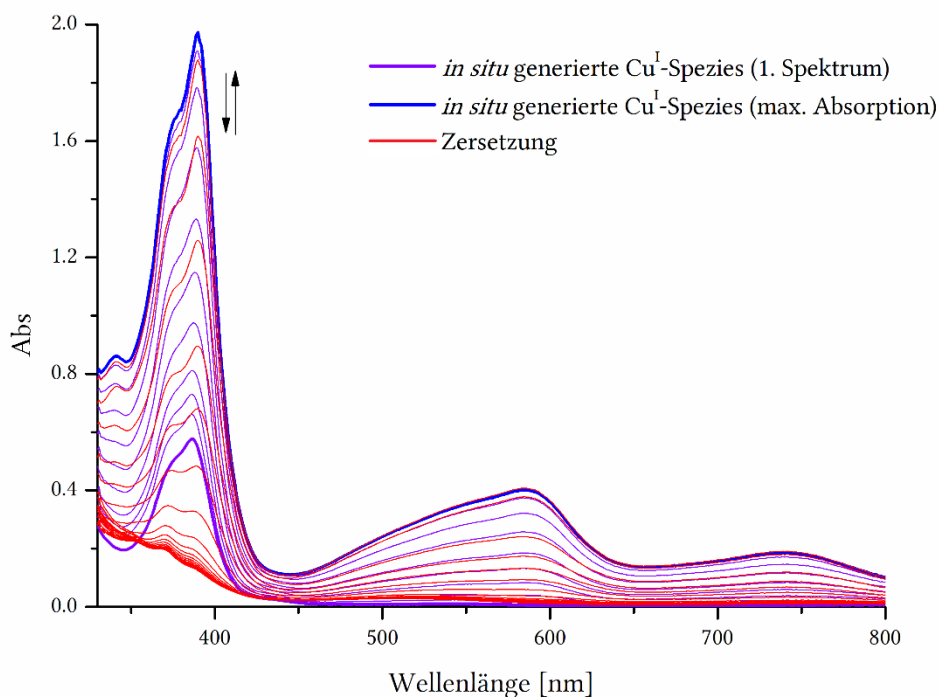


Abbildung 9.20: UV-vis-Spektrum der *in situ* generierten Cu^I-Spezies verfolgt über 3 d bei RT in Aceton ($c = 1.1 \cdot 10^{-4}$ M).

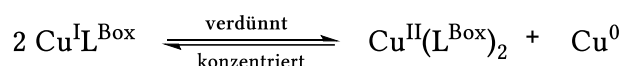
(\uparrow) zeigt die Bildung bzw. Zunahme der Intensität der vermuteten *in situ* generierten Cu^I-Spezies, (\downarrow) zeigt maximale Absorption der *in situ* generierten Cu^I-Spezies (\rightarrow) kennzeichnet die Zersetzung bzw. Abnahme der Intensität der vermuteten *in situ* generierten Cu^I-Spezies.

Im Verlaufe der Reaktion nahm die Intensität bei $\lambda_{\text{max}} = 390$ nm zu und zwei Absorptionsbanden bei 585 nm und 746 nm, mit der geringeren Intensität, bildeten sich. Nach ca. 1.5 d erfolgte die kontinuierliche Abnahme der Intensität aller Absorptionsmaxima. Hierbei stimmt das UV-vis Spektrum mit dem Absorptionsspektrum von Cu^{II}(L^{Box})₂ (Kapitel 9.12) überein.

Wodurch die Oxidation des Kupfers verursacht wird, konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Es ist wahrscheinlich davon auszugehen das Kupfer(I) als Oxidations- sowie Reduktionsmittel wirkt. Bei dieser Disproportionierungsreaktion sollten zuvor genannte Cu^{II}-Spezies entstehen, welche für die violette Verfärbung verursachen, sowie Cu⁰. Wie der genauere Reaktionsverlauf stattfindet, kann nicht geklärt werden.

Es kann ausgegangen werden, dass für die violette Färbung die protonierte $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ verantwortlich ist. Durch den bekannten Extinktionskoeffizienten der nachgewiesenen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Verbindung ($52000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kann die experimentelle Konzentration des vorhandenen Komplexes nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet werden. Daraus ergeben sich $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Darüber hinaus beträgt die maximale theoretische Konzentration der gebildeten Cu^{II} -Spezies in der Lösung $5.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, das ist die Hälfte der eingesetzten Konzentration $c = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Aufgrund der Bildung des Komplexes mit zwei koordinierenden L^{Box} Liganden, anstatt einem L^{Box} . Das Verhältnis zwischen experimentell bestimmter und theoretisch berechneter Konzentrationen beträgt 0.73, das bedeutet, dass die bei der Umsetzung von L^{Box} Liganden mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ entstandene $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ zu 73 % vorliegt. Bei dem $^1\text{H-NMR}$ -Experimenten konnte nur der Cu^{I} -Komplex beobachtet werden.

Das heißt, dass bei den geringeren Konzentrationen, wie bei UV-vis-Experimenten ($c = 10^{-4}$ - 10^{-5} M), liegt das Gleichgewicht eher auf der Seite der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Spezies, wie es in den vorherigen Abschnitt erklärt wurde. Bei höheren Konzentrationen wie bei zum Beispiel in $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ($\approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) liegt hauptsächlich die Cu^{I} -Spezies vor (Schema 9.13).



Schema 9.13: Vermutete Disproportionierungsreaktion und die Konzentrationsabhängigkeit der Cu-Spezies.

Die Entfärbung der Reaktionslösung ist die Temperaturabhängigkeit der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Verbindung (Kapitel 9.12) geschuldet. Diese Cu^{II} -Spezies ist nur bei tiefen Temperaturen stabil (bis $-40 \text{ }^\circ\text{C}$). Mit der Zeit erfolgt die Zersetzung der Cu^{II} -Verbindung und die Lösung wird farblos. Die thermische Zersetzung konnte auch bei einem $^1\text{H-NMR}$ -Experiment festgestellt werden. Nachdem die Lösung ca. 1 h Erwärmung auf $55 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wurde, erfolgte die Entfärbung der Lösung und die Signale der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Spezies konnten nicht mehr beobachtet werden. Hierdurch kann das Verschwinden der violetten Verfärbung nach 1.5 d erklärt werden. Dies wird auch durch die Abnahme bzw. Verschwinden der Absorptionsbanden im UV-vis-Spektrum bestätigt (Abbildung 9.20).

In zukünftigen Arbeiten sollten die temperaturabhängige UV-vis-Experimente bei tiefen und höheren Temperaturen durchgeführt werden. Anschließend könnten spektroskopische Experimente bei der gleichen Konzentration durchgeführt werden, um ein besseres Verständnis über das Reaktionsgeschehen zu erlangen.

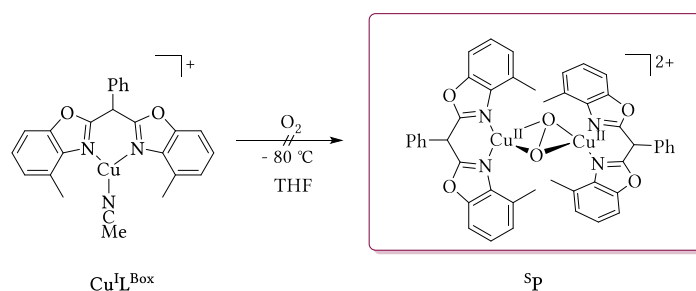
ESI-Massenspektrometrie

Zu Beginn und am Ende (3 d) der Reaktion wurden ESI-Messungen der *in situ* generierten Cu^{I} -Spezies und des gelösten Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ durchgeführt. Im ESI-Massenspektrum (THF) des Reaktionsgemisches konnte ein Peak bei $m/z = 417$ dem $[\text{CuL}^{\text{Box}}]^+$ Fragment zugeordnet werden. Des

Weiteren lassen sich die Fragmente bei $m/z = 458$ dem $[\text{CuL}^{\text{Box}+\text{MeCN}}]^+$ und $m/z = 771$ dem homoleptischen monokationischen $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Box}})_2]^+$ Komplex zurückführen. Das Massenspektrum der Reaktionslösung ist identisch zum Spektrum des kristallinen isolierten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ Komplex, welcher für die Messung nochmals in THF gelöst wurde. Im ESI-Spektrum könnten nur diese drei Peaks detektiert werden, höchstwahrscheinlich erfolgt die Dissoziation des MeCN und später entsteht der Fragment $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Box}})_2]^+$. Entstehung der zweifach positiv geladenen Kupferkomplexe konnte nicht festgestellt werden.

O_2 -Aktivierung an $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$

In früheren Forschungsarbeiten wurde die Sauerstoffaktivierung an Kupfer(I)-Bis(oxazolin)komplexen durchgeführt und es konnten neue $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Komplexe **SP** sowie bis(μ -oxo)-Dikupfer(III)-Spezies **O** isoliert und charakterisiert werden.^[63,209] Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die mögliche Reaktion mit molekularem Disauerstoff an $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ (Schema 9.14) bei Tieftemperaturexperimenten mittels UV-vis-Spektroskopie untersucht.



Schema 9.14: Erwartete Sauerstoffaktivierung an $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ und die Bildung der *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Spezies **SP**.

Zuerst wurde der Cu^{I} -Komplex in THF gelöst ($c = 1.10 \cdot 10^{-4}$ M) und ein Spektrum, welches in Abbildung 9.21 dargestellt ist, aufgenommen. Ohne die Zugabe von O_2 wurde eine Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 390$ nm beobachtet. Dieses Absorptionsmaximum wird durch den ligandenzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang verursacht.

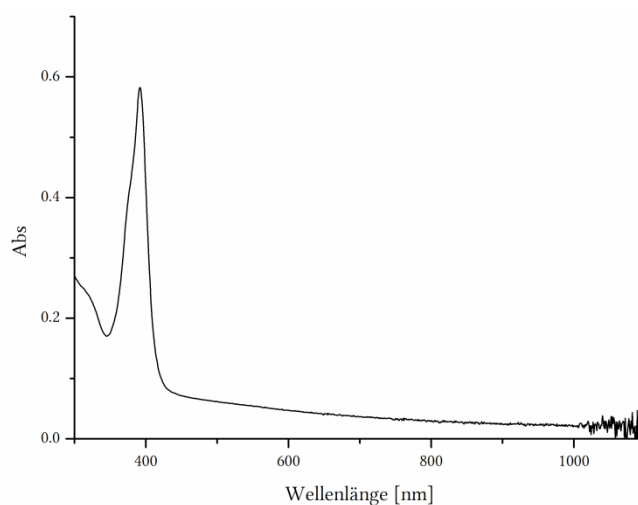
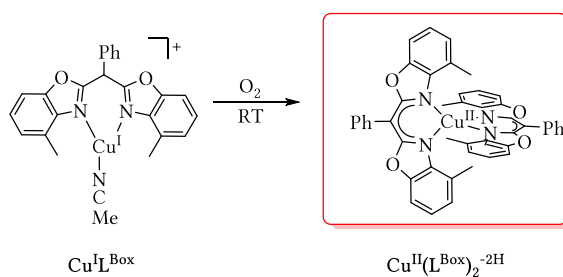


Abbildung 9.21: UV-vis-Spektrum des gelösten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ bei 193 K in THF ($c = 1.10 \cdot 10^{-4}$ M).

Nachdem molekularer Sauerstoff in die auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Reaktionslösung geleitet worden war, konnte auch nach mehreren Minuten keine Veränderung des Spektrums im UV-vis sowie sichtbaren Bereich detektiert werden. Es lässt sich vermuten, dass der Cu^{I} -Komplex thermodynamische Stabilität aufweist und kann kein Sauerstoff bei tiefen Temperaturen binden. Dementsprechend wird auch das Kupferzentrum bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht oxidiert, da es auch keine typischen Absorptionsbanden für Cu^{II} -Spezies detektierbar waren.

Dennoch konnte aus der abgekühlten farblosen $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ Komplexlösung ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) während des Aufwärmens auf RT rote Kristalle isoliert werden. Dabei veränderte sich die Farbe der Komplexlösung von farblos zu dunkelrot. Röntgenkristallographische Untersuchungen der roten Kristalle ergaben die homoleptischen Cu^{II} -Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ (Schema 9.15). Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung sollen im nachfolgenden Kapitel 9.9 genauer diskutiert werden.



Schema 9.15: Bildung des homoleptischen Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ ausgehend von der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$.

Fazit

Es konnte der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ synthetisiert und röntgenkristallographisch nachgewiesen werden. Die auftretende violette Verfärbung der Reaktionslösung aus der Umsetzung von L^{Box} und 1 eq. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ wurde mittels unterschiedlicher spektroskopischen Methoden und Experimente (NMR-, UV-vis-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie) untersucht. Ausgehend von diesen Befunden ist anzunehmen, dass die violette Verfärbung der Reaktionslösung durch den gebildeten $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Komplex hervorgerufen wird. Dabei findet eine Disproportionierung des Cu^{I} -Komplexes statt, welche jedoch bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte. Durch das Verhältnis der experimentellen und theoretischen Konzentrationen aus dem UV-vis-Spektrum (Abbildung 9.20) konnte der Anteil der vorhandenen Cu^{II} -Spezies ermittelt werden. Dieser sollte zu 73 % vorliegen, was bedeuten würde, dass die homoleptische Cu^{II} -Verbindung als Hauptprodukt bei geringeren Konzentrationen vorläge. Demgegenüber konnte mittels ^1H -NMR-Experimenten (Abbildung 9.19) nur die homoleptische Cu^{I} -Spezies nachgewiesen werden.

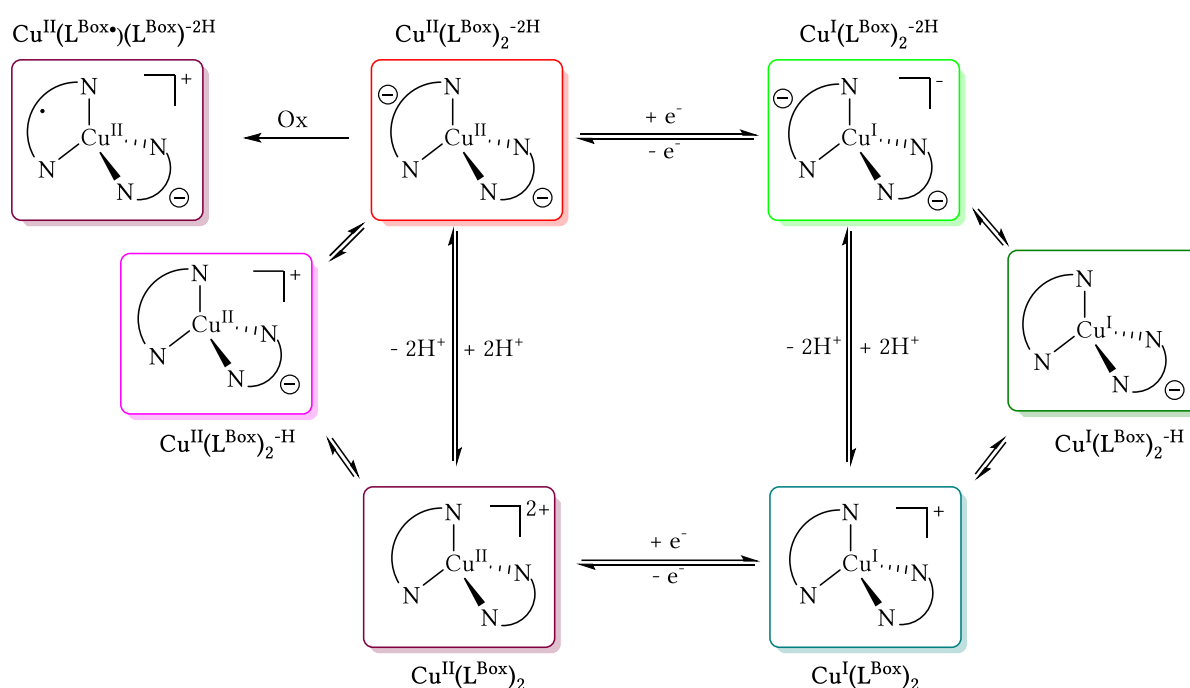
Aufgrund dieser Befunde ist davon auszugehen, dass bei geringen Konzentrationen (10^{-4} - 10^{-5} M) das Gleichgewicht auf der Seite von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ liegt. Bei höheren Konzentrationen (ab $\approx 10^{-2}\text{ M}$) wie in ^1H -NMR-Experimenten, liegt das Gleichgewicht hingegen auf der Seite des heteroleptischen $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$. Außerdem scheint die Stabilität des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Komplexes von der Temperatur der Reaktionslösung

beeinflusst zu werden. Entsprechend sollten in zukünftigen Arbeiten temperaturabhängige UV-vis-Experimente durchgeführt werden. Daran angeschlossen könnten spektroskopische Experimente (UV-vis und NMR) bei gleicher Konzentration dazu beitragen, das Verständnis des Reaktionsgeschehen zu erweitern.

Leider konnten keine Cu_2O_2 -Intermediate bei der Umsetzung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ bei tieferen Temperaturen mit Sauerstoff mittels UV-vis-Spektroskopie detektiert werden.

9.8 Übersicht der Komplexe

Im Laufe dieser Forschungsarbeit konnte der homoleptische Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ sowohl als Oxidationsprodukt des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ als auch bei der Komplexbildung des deprotonierten Liganden $(\text{L}^{\text{Box}})^{-\text{H}}$ mit $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ isoliert werden (Kapitel 9.7. und 9.9). Im folgenden Schema 9.16 sind die möglichen bis(benzoxazolyl)basierten Cu-Komplexe ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ dargestellt. Das Kapitel 9.9 beschäftigt sich mit spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$. Nach der Reduktion mit CoCp_2 entsteht die reduzierte Cu^{I} -Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$, welche mittels NMR- und UV-vis-Spektroskopie verfolgt wurde. Darüber hinaus wurden Versuche zur einfachen und zweifachen Protonierung des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ unternommen (Kapitel 9.13).

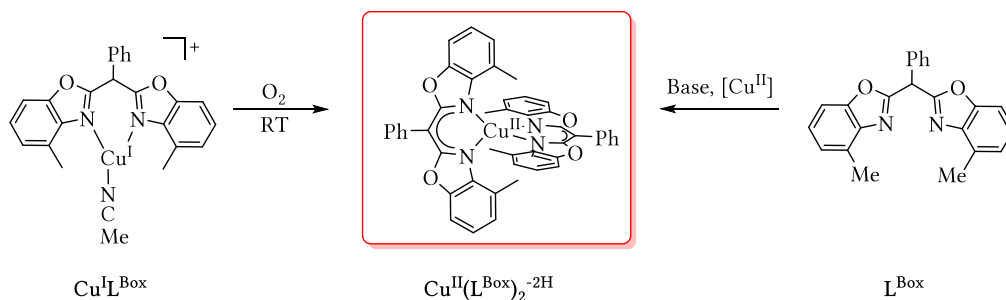


Schema 9.16: Übersicht aller möglichen bis(benzoxazolyl)basierten Cu-Komplexen. Die farbigen Kästchen orientieren sich an der Farbe der Komplexe in der Lösung.

Der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ wurde chemisch und elektrochemisch oxidiert, die dabei vermutete Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\bullet})(\text{L}^{\text{Box}})^{-2\text{H}}$ konnte in NMR- und UV-vis Messungen detektiert werden. Dieser Oxidationsprozess soll in Kapitel 9.11 detaillierter beschrieben werden. In weiteren ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde versucht ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ durch Protonierung mit ein oder zwei Äquivalenten HBARf unterschiedliche Kuper(II)-Spezies zu synthetisieren (Kapitel 9.12).

9.9 Synthese und Struktur des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$

Bei der Reaktion von molekularem Disauerstoff mit dem bis(benzoxazolyl)basierten L^{Box} Cu^{I} -Komplex bei RT wurde eine neue neutrale Cu^{II} -Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ isoliert, in welcher beide Liganden deprotoniert vorliegen (Schema 9.17).



Schema 9.17: Übersicht der Synthese von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$.

Ähnliche kupferbasierte homoleptische Verbindungen haben sich bereits in der Forschung sowie Anwendung von Farbstoffsolarzellen etabliert.^[178] Derartige Komplexe können als Farbstoff oder Redox-Mediator eingesetzt werden. Um als Farbstoff Verwendung zu finden, sollte das Molekül über Ankergruppen (z.B. $-\text{COOH}$)^[151] verfügen, um die Fixierung des Komplexes auf einer Halbleiteroberfläche zu ermöglichen. Eine weitere entscheidende Grundvoraussetzung für die Anwendung des Komplexes als Farbstoff oder Redox-Mediator ist seine elektrochemische Reversibilität, die einen schnellen Elektronenaustausch ermöglicht. Diese wird wiederum durch eine möglichst geringe Geometrie- bzw. Strukturänderung begünstigt. Diese Faktoren sind entscheidend um einen möglichst hohen Wirkungsgrad bei Farbstoffzellen zu erreichen.^[101,115,161]

Wie zuvor beschrieben werden zumeist homoleptische Cu-Komplexe, basierend auf 2,2-Bipyridin- (**bipy**) oder 1,10-Phenanthrolinliganden (**phen**) in Farbstoffzellen eingesetzt (Kapitel 6.4.2.1 und 6.4.3.1). Im folgenden Abschnitt soll die isolierte Cu^{II} -Spezies ($\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$), welche ähnliche strukturelle und spektroskopische Eigenschaften wie $[\text{Cu}(\text{dmbipy})]^{2+}$ besitzt, genauer beschrieben werden.

Der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ wurde durch die Oxidation des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ mit Sauerstoff (RT) in Form von roten Kristallen erhalten. Die Struktur der Verbindung wurde mittels röntgenkristallographischer Analyse bestätigt (Abbildung 9.22). In einer alternativen Reaktion konnte der Cu^{II} -Komplex durch die Deprotonierung des Liganden L^{Box} und Zugabe von 0.5 eq. $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ synthetisiert werden (Schema 9.17).

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Das Cu^{II} -Zentrum wird von den Stickstoffatomen zweier monoanionischer Bis(benzoxazoly)liganden koordiniert, wobei die Ligandenebenen nahezu senkrecht ($\sim 95^\circ$) zueinander ausgerichtet sind. Dies führt zu einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie am Cu^{II} -Ion, welches zumeist eine quadratisch-planare Umgebung bevorzugt. Ein Grund hierfür könnten die Methylgruppen sein, die eine Rotation der Liganden um das Metallzentrum unterbinden und einen möglichst großen Abstand zueinander anstreben. Die Festkörperstruktur ähnelt dem Cu^{II} -Komplex $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+}$, welcher durch die 6,6-Dimethyl-2,2-Bipyridin-Liganden in eine verzerrte Tetraedergeometrie gezwungen wird. Ein weiteres Beispiel für eine aufgezwungene Tetraedergeometrie am Kupferion liefert der heteroleptische Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_3\text{tach})\text{Cl}]^+$ ($\text{TMG} = N, N, N, N$ -

Tetramethylguanidin, **tach** = *cis*, *cis*-1,3,5-Triaminocyclohexan), der einen starren tripodalen Liganden **TMG₃tach** aufweist.^[220]

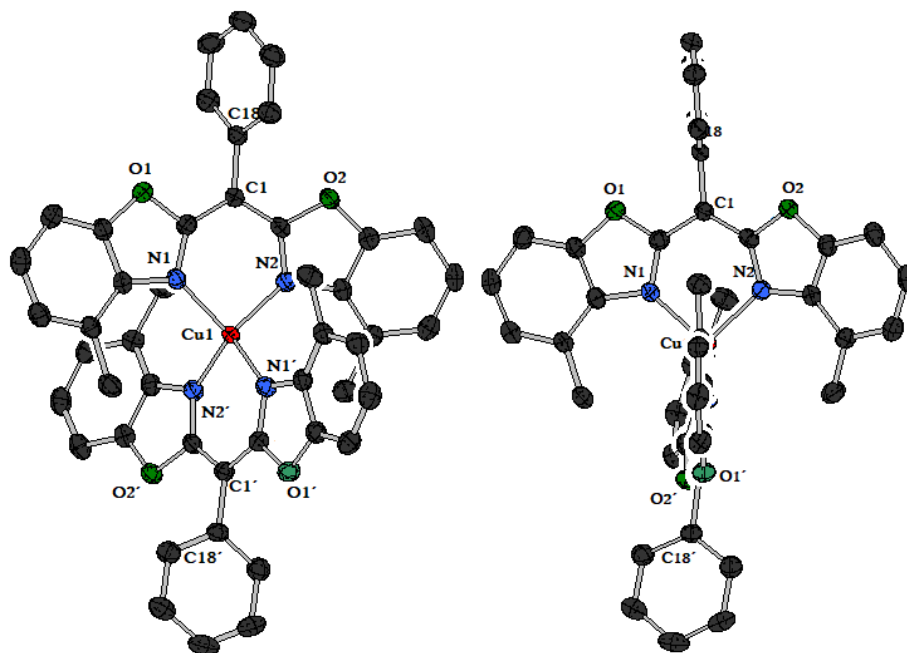


Abbildung 9.22: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). **Links:** Seitenansicht auf den Komplex. **Rechts:** Seitenansicht auf $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ mit einem Benz(oxazoly)liganden senkrecht zur Papierebene.

Die Abweichung von der Tetraedergeometrie geht zurück auf den Bisswinkel des Liganden $(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ von $\sim 95^\circ$, wohingegen die $\text{N}(2')\text{-Cu}(1)\text{-N}(1)$ bzw. $\text{N}(2)\text{-Cu}(1)\text{-N}(1)$ Winkel zwischen dem beiden Liganden mit 109.03° fast dem perfekten Tetraederwinkel entsprechen. Ein vergleichbares Verhalten wurde unter anderem für $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+}$ ^[180] berichtet. Der Diederwinkel liegt bei 66.4° , welcher im ähnlichen Bereich liegt wie bei der strukturell verwandten Cu^{II} -Verbindung mit den zwei dmbipy-Liganden (61.4°)^[180].

Ausgehend von der Festkörperstruktur wurde eine DFT basierte Geometrieoptimierung von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ ($S = \frac{1}{2}$) durchgeführt. Ermittelte Bindungslängen und -winkel stimmen weitestgehend mit der Festkörperstruktur überein. Die Bindungslängen Cu-N Kristallstruktur sind 0.015 bis 0.033 Å kürzer als die berechneten Parameter. Die berechneten Winkel liegen auch im gleichen Bereich. In der Tabelle 9.7 sind die ausgewählten sowie berechneten Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt.

Tabelle 9.7: Ausgewählte Bindungslängen und-winkel von Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ und den DFT-berechneten Cu^{II} -Komplex ($S = \frac{1}{2}$).

Bindungslänge	[Å]	DFT[Å]	Winkel	[°]	DFT[°]
Cu(1)-N(2)	1.960(2)	1.993	N(2)-Cu(1)-N(1)	95.65(8)	95.17
Cu(1)-N(2')	1.960(2)	1.993	N(1)-Cu(1)-N(1')	123.19(12)	123.69
Cu(1)-N(1)	1.979(2)	1.994	C(2)-C(1)-C(10)	120.20(2)	120.73
Cu(1)-N(1')	1.979(2)	1.994			
N(1)-C(2)	1.333(3)	1.345			
N(2)-C(10)	1.340(3)	1.345			
C(1)-C(18)	1.500(3)	1.487			
C(1)-C(2)	1.405(3)	1.407			
C(1)-C(10)	1.389(3)	1.407			

Kupfer(II)-Komplexe sind wegen ihrer d^9 -Elektronenkonfiguration und daraus resultierenden $S = \frac{1}{2}$ Spinzustandes paramagnetisch. Daher zeigen diese meistens stark verbreitete Signale im ^1H -NMR-Spektrum, welche sich nicht eindeutig zuordnen lassen.^[221,222]

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Kerne mit ungepaarten Elektronen ist sehr stark wegen ihres großen magnetischen Moments. Demzufolge erfolgt ein vollständiger Verlust des Kern-Overhauser-Effekts, der zu einer Verbreiterung der Signale führt. Zusätzlich erfahren paramagnetische Substanzen eine Reduktion der Relaxationszeit T_2 , welche gleichzeitig den Vorteil hat, dass die Messzeiten der NMR-Probe verringert wird. Ist T_2 jedoch zu stark reduziert, tritt eine Verbreiterung der Signale auf, sodass diese teilweise nicht beobachtet werden können.^[223]

Durch die sterische Abstoßung zwischen den beiden starren Benz(oxazy)liganden mit Methylgruppe an der 4 Position wird eine verzerrte Tetraedergeometrie des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ hervorgerufen. Dadurch wird die Rotation von Liganden um das Kupferatom in der Lösung verhindert und somit wird die Starrheit der Verbindung erhalten. Durch diese Geometrie war es möglich, ^1H -NMR-Experimente durchzuführen und somit die spektroskopischen Eigenschaften der Cu^{II} -Verbindung in Lösung weitgehend aufzuklären.

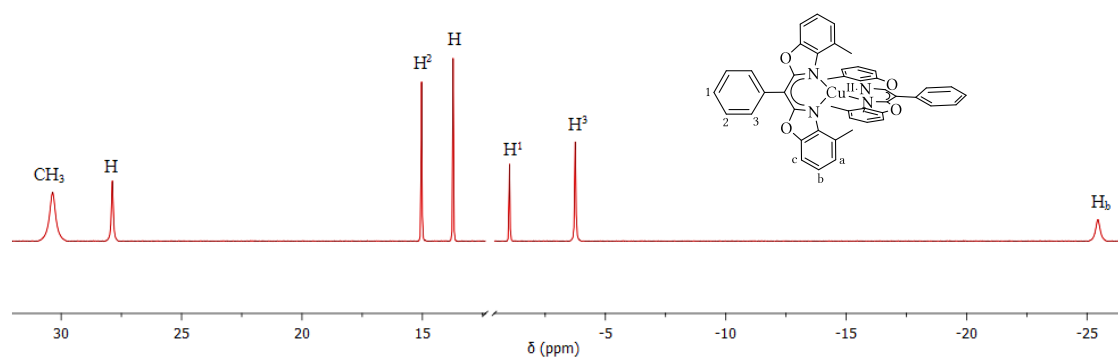


Abbildung 9.23: Paramagnetisches ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ bei 328 K in $\text{THF-}d_8$.

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt sieben Signale (Abbildung 9.23). Diese konnten mit Hilfe der Signalintegration und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektroskopie (Abbildung 9.24) zugeordnet werden. Die Methylgruppen sind durch eine verbreiterte Resonanz bei $\delta = 30.36$ ppm gekennzeichnet. Des Weiteren weist das Signal der Protonen an der zweiten *meta*-Position des Phenylrings (H^2) eine chemische

Verschiebung von 15.03 ppm auf. Die übrigen Protonen H^1 (*ortho*) und H^3 (*para*) werden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -1.02$ und -3.75 ppm beobachtet. Das stark verbreiterte Singulett der *meta*-Protonen H_b relativ zum Sauerstoffatom erfährt eine signifikante Verschiebung ins Hochfeld zu $\delta = -25.45$ ppm.

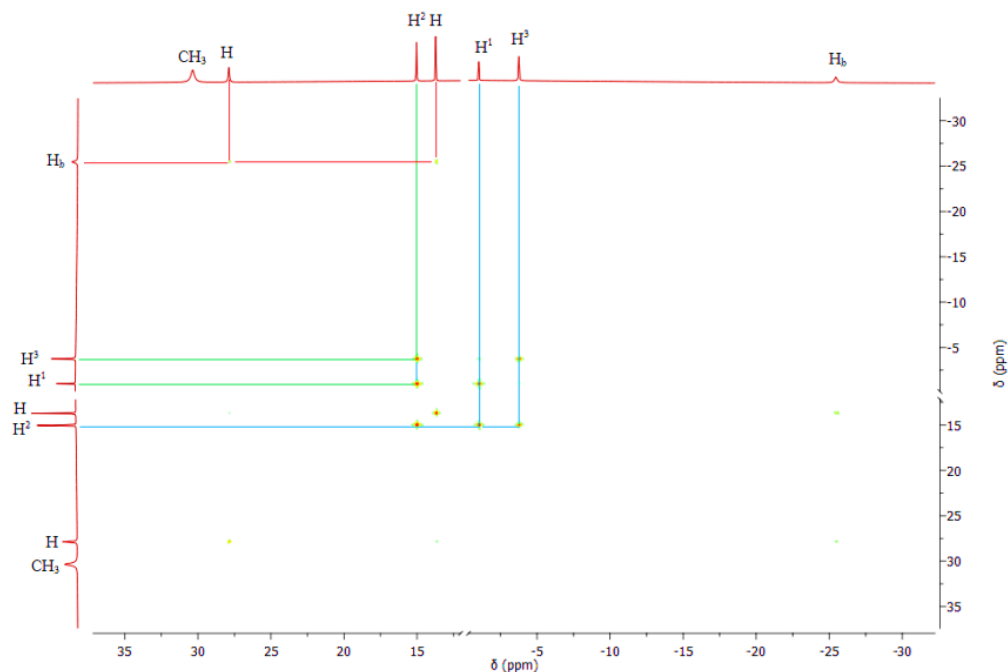


Abbildung 9.24: $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{THF-}d_8$.

Die Signale der Protonen H_c und H_a werden bei $\delta = 27.87$ und 13.73 ppm detektiert. Leider konnten diese nicht eindeutig zugeordnet werden, weil durch die Verbreiterung der Methylgruppe im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum keine Kreuzsignal-Kopplung gemessen wurden. Eine weitere Zuordnung durch $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie war nicht erfolgreich.

Um die Signalbreite zu verringern wurden weitere Messungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Toluol oder Benzol und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dennoch konnte keine Kopplung im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum zwischen der Methylgruppe und den Protonen des Bis(benzoxazolyl)gerüsts beobachtet werden.

Neben den Signalen der paramagnetischen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Spezies wurden im ^1H -NMR-Spektrum als diamagnetische Verunreinigung der deprotonierte nicht umgesetzte Ligand $(\text{L}^{\text{Box}})^{\text{H}}$ erfasst. Dessen Signale und des Lösungsmittels wurden zur besseren Übersicht aus dem Spektrum (Abbildung 9.23) entfernt. Das gesamte ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist im Anhang (Abbildung 20.1) dargestellt.

Die bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 238 K und 328 K gemessenen ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 9.25 dargestellt. Im Gegensatz zu diamagnetischem NMR-Spektrum werden die paramagnetischen Signale bei höheren Temperaturen schärfer bzw. besser aufgelöst. Das liegt daran, dass die Größe des Curie-Spins mit der Temperatur kleiner wird, demzufolge erfolgt die Abnahme der

Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Linienbreite. Demgegenüber neigen die Resonanzen bei tieferen Temperaturen dazu sich soweit zu verbreitern, dass sie vollkommen verschwinden. Insbesondere fällt auf, dass die Signale der Protonen Methyl-Gruppe, H_b und H_{a/c} eine sehr starke Temperaturabhängigkeit aufweisen.

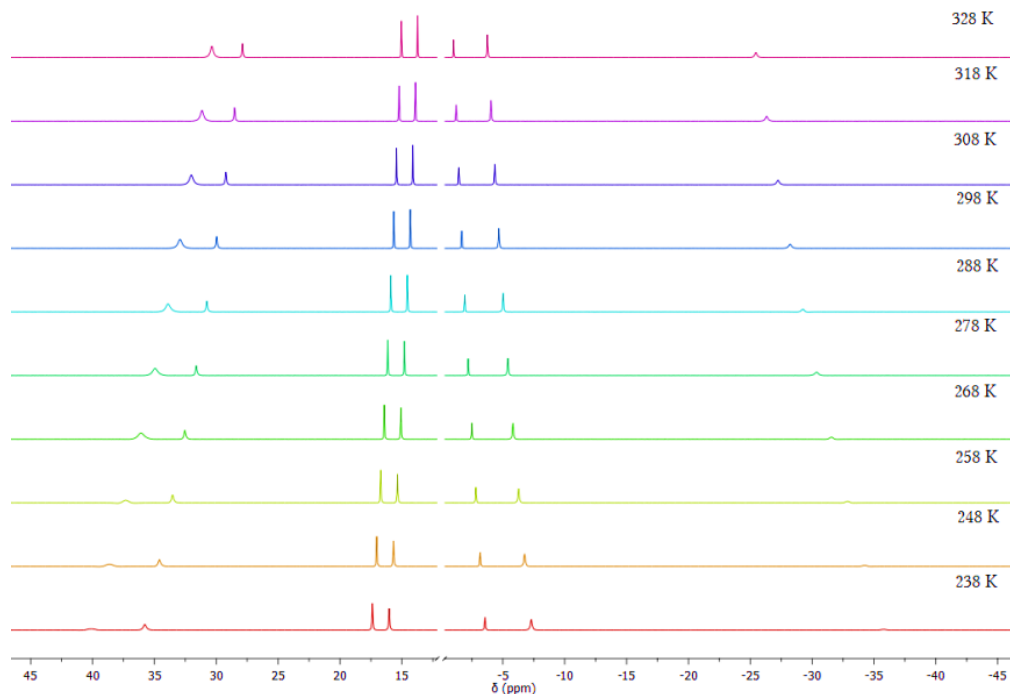


Abbildung 9.25: Temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum des Cu^{II}(L^{Box})₂·2H₂O in THF-*d*₈ bei verschiedenen Temperaturen.

Durch die Auftragung der chemischen Verschiebung δ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ konnte die lineare Abhängigkeit und somit die Einhaltung des Curie Gesetzes festgestellt werden (Abbildung 9.26). Dadurch wurde das paramagnetische Verhalten des Cu^{II}-Komplexes bestätigt.

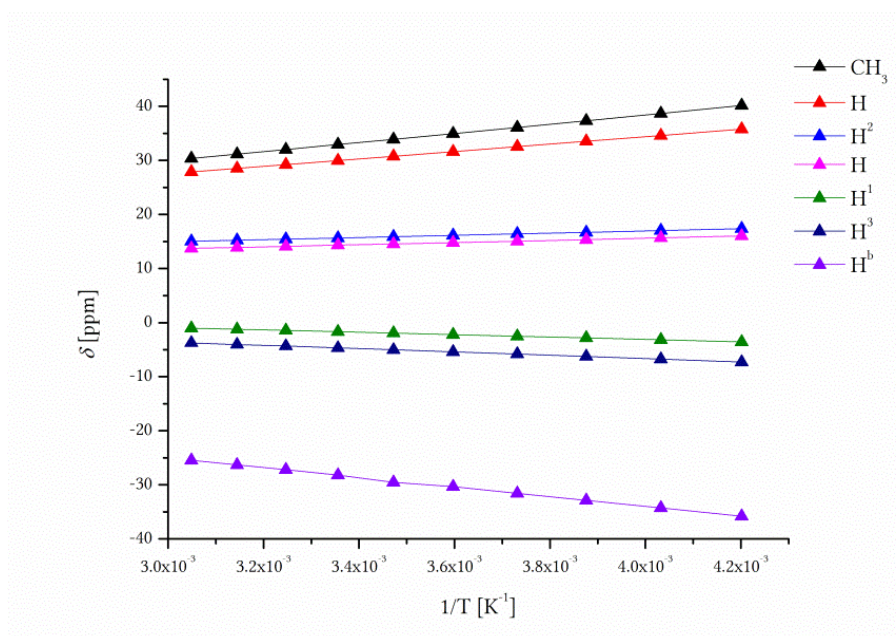


Abbildung 9.26: Curie Plot von Cu^{II}(L^{Box})₂·2H₂O.

Üblicherweise werden ^1H -DOSY-Messungen an organischen oder metallorganischen diamagnetischen Substanzen durchgeführt.^[215] In den letzten Jahren hat jedoch das Interesse an der Aufklärung paramagnetischer Übergangsmetallkomplexe und speziell deren Aggregate in Lösung, welche häufig katalytische Eigenschaften besitzen können, zugenommen. Ein Vorteil der diamagnetischen Verbindungen ist, dass der zu messende Verschiebungsbereich mit $\sim 0\text{--}10$ ppm gut überschaubar ist. Bei den paramagnetischen Komplexen erweitert sich der Bereich des Spektrums durch die Wechselwirkung der Kerne mit dem ungepaarten Elektron des Metalls, wodurch eine verkürzte Relaxationszeit T_2 auftritt. Diese resultiert in einer Verbreiterung der Signale und einem weiteren Feld, welche die Auswertung zunehmend erschwert.^[223]

Durch die zunehmend bessere NMR-Spektrometer können mittlerweile ^1H -DOSY-NMR-Experimente lanthanoid^[224]-, cobalt- und eisenbasierter^[225] paramagnetischer Komplexe durchgeführt werden.

Der Diffusionskoeffizient des neutralen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ wurde anhand der Protonen H^2 (15.66 ppm) und H (14.33 ppm) ermittelt (Abbildung 9.27).

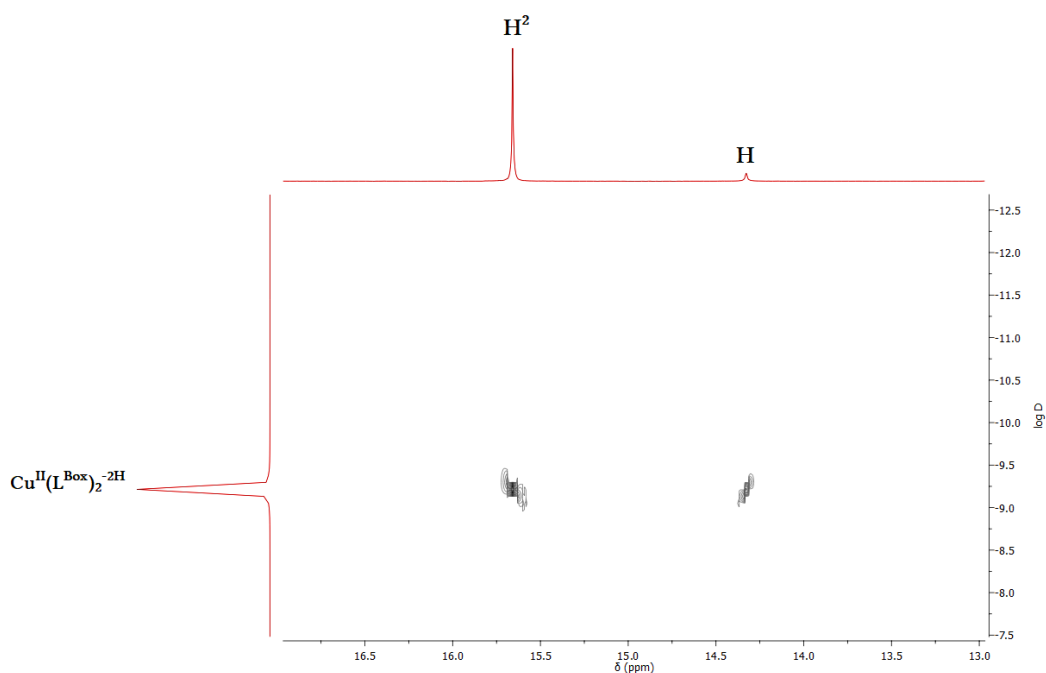


Abbildung 9.27: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ in $\text{THF-}d_8$ bei RT.

Die ermittelten Werte für den Diffusionskoeffizienten und den hydrodynamischen Radius betragen $D = 6,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $r_{\text{H}} = 7.28 \text{ \AA}$. In nachfolgenden Kapiteln 9.10 und 9.13 werden die Diffusionskoeffizienten und hydrodynamische Radien der Cu-Spezies miteinander verglichen.

Elektronische Eigenschaften

Die meisten Kupfer(II)-Verbindungen besitzen eine blaue bzw. grüne Farbe, wohingegen der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ eine rote Farbe aufweist. Im UV-vis-Spektrum ($c = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) wurden mehrere Absorptionsbanden bei 324, 390, 436, 542 und 1000 nm beobachtet (Abbildung 9.28). Mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen wurden das Absorptionsverhalten für $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ aufgeklärt.

Die Rechnungen ergaben, dass das Absorptionsmaximum bei 324 nm durch einen ligandenzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ Übergang zustande kommt. Die intensive Absorptionsbande bei 390 nm ($\epsilon = 69940 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die charakteristisch für die (benzoxazolyl)basierten Kupferkomplexen (außer $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$) ist, lässt sich auch auf einen $\pi\text{-}\pi^*$ Übergang zurückführen.

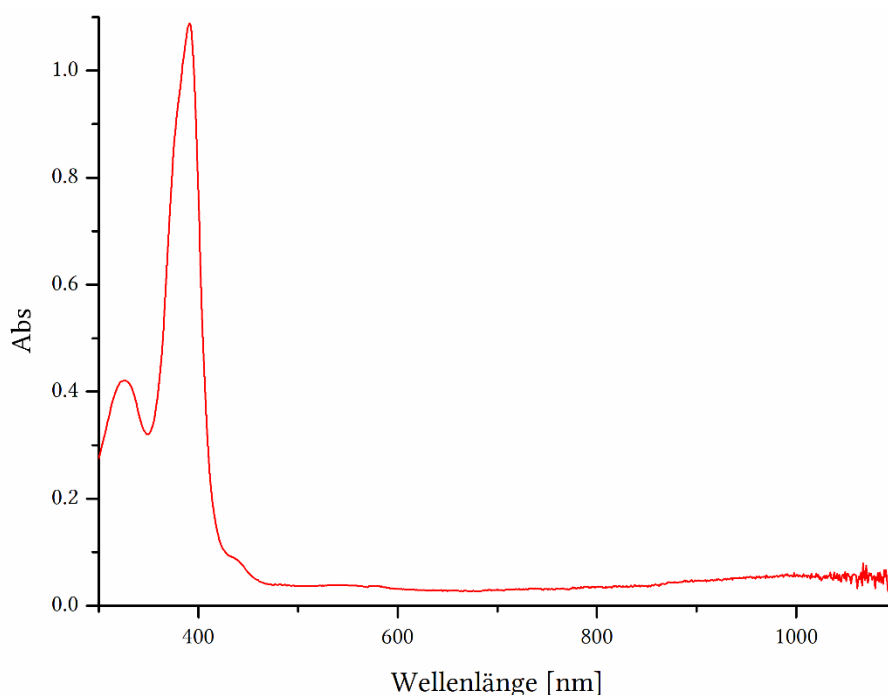


Abbildung 9.28: UV-vis-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ in THF bei RT

Die Absorptionsbanden bei 436 nm und 542 nm können LMCT-Übergängen ($\text{L}^{\text{Box}}\text{-H} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$) zugeordnet werden. Der metallzentrierte $d\text{-}d$ -Übergang kommt im NIR-Bereich bei einer Wellenlänge von 1000 nm. Dies stimmt mit dem Absorptionsspektrum des strukturell verwandten Komplexes $[\text{Cu}(\text{dmbipy})]^{2+}$ gut überein. Dieser Komplex absorbiert Licht im sichtbaren Bereich bei 724 nm ($d\text{-}d$ -Übergang) und im NIR-Bereich bei 1038 nm ($d\text{-}d$ -Übergang).^[178]

In der Abbildung 9.29 ist die berechnete Spindichteverteilung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ gezeigt. Die *Löwdin Spin Population* ergibt eine Spinverteilung von 46.0% am Kupferatom, 6.4% an den Stickstoffatomen und 5.5 % an den beiden Rückgratkohlenstoffatomen. Demnach wäre der größte Anteil der Elektronendichte am Kupferatom lokalisiert.

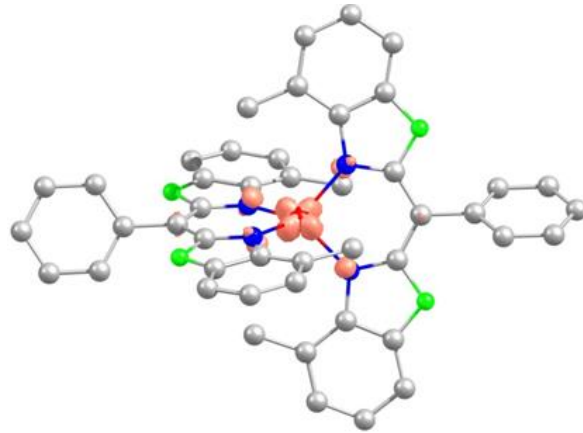


Abbildung 9.29: DFT berechnete Spindichteverteilung der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-}2\text{H}$ ($S = \frac{1}{2}$). Verbindung. Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

Um das paramagnetische Verhalten des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-}2\text{H}$ zu analysieren wurde das ESR-Spektrum (Abbildung 9.30) einer gefrorenen THF-Lösung (140 K) gemessen. Hierbei wurde ein rhombisches Spektrum detektiert. Aufgrund der hohen Anisotropie liegen drei unterschiedliche g -Werte vor: $g_1 = 2.18$, $g_2 = 2.11$, $g_3 = 2.04$ vor. Darüber hinaus beträgt die Hyperfeinkopplung zum $^{63/65}\text{Cu}$ Kern ($I = 3/2$) $A_{\text{Cu}} = 76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, wohingegen die Kopplung zu den vier Stickstoffatomen (^{14}N $I = 1/2$) mittels Simulation eine Hyperfeinkopplung von $A_{\text{N}} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ liefert. Die Hyperfeinkopplung zum $^{63/65}\text{Cu}$ Kern ist reduziert im Vergleich zu normalen Kupferzentren ($A_{\text{Cu}} > 140 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [226]), da die gesamte Spindichte nicht nur auf dem Kupfer lokalisiert ist, sondern auch auf die Liganden verteilt ist, wie es aus der *Löwdin* Spinverteilung hervorgeht.

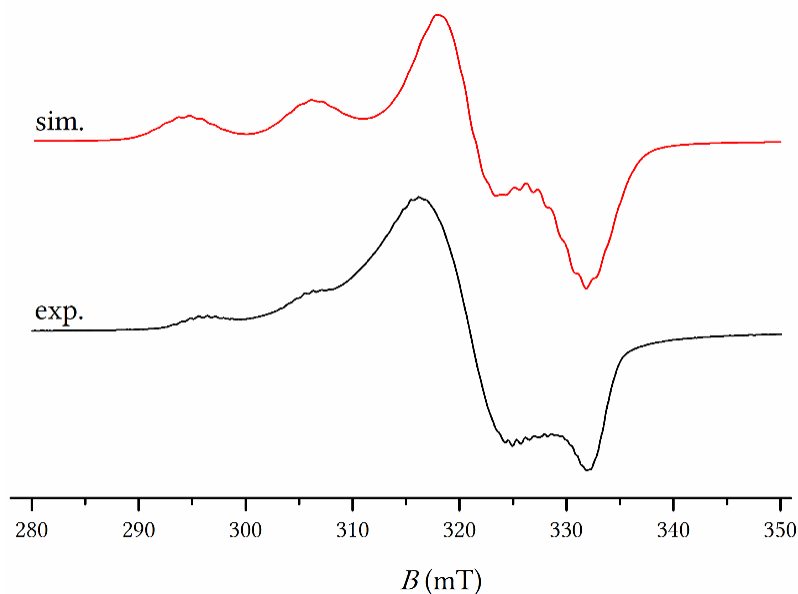


Abbildung 9.30: Gemessenes (—) und simuliertes (—) ESR-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-}2\text{H}$ in THF bei 140 K. Anhand des simulierten Spektrums wurden $g_1 = 2.18$, $g_2 = 2.11$, $g_3 = 2.04$, $A_{\text{Cu}} = 76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $A_{\text{N}} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

Die Hyperfeinkopplung der strukturell verwandten blauen Kupferproteine liegt im ähnlichen Bereich wie beim $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-}2\text{H}$ und beträgt $A_{\text{Cu}} = 63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.^[20] Des Weiteren ist deren ESR-Spektrum axial und zeigt g -Werte von $g = 2.226$ und $g = 2.00$. Der dazu verwandte homoleptische $[\text{Cu}(\text{SP})(\text{mmt})]$ Komplex

zeigt ein rhombisches ESR-Spektrum und drei unterschiedliche g -Werte ($g_1 = 2.16$, $g_2 = 2.06$, $g_3 = 2.00$). Die Hyperfeinkopplung der ^{63}Cu - und ^{65}Cu -Kerne beträgt in diesem Fall $A_{\parallel} = 133 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und wird durch die Verzerrung der quadratisch planaren Geometrie hin zu einer Tetraedergeometrie begründet.^[174]

Des Weiteren sollte das elektrochemische Verhalten des Kupferkomplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ untersucht werden. Hierzu wurde ein Cyclovoltammogramm in THF (0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$) aufgenommen, welches in der Abbildung 9.31 dargestellt ist.

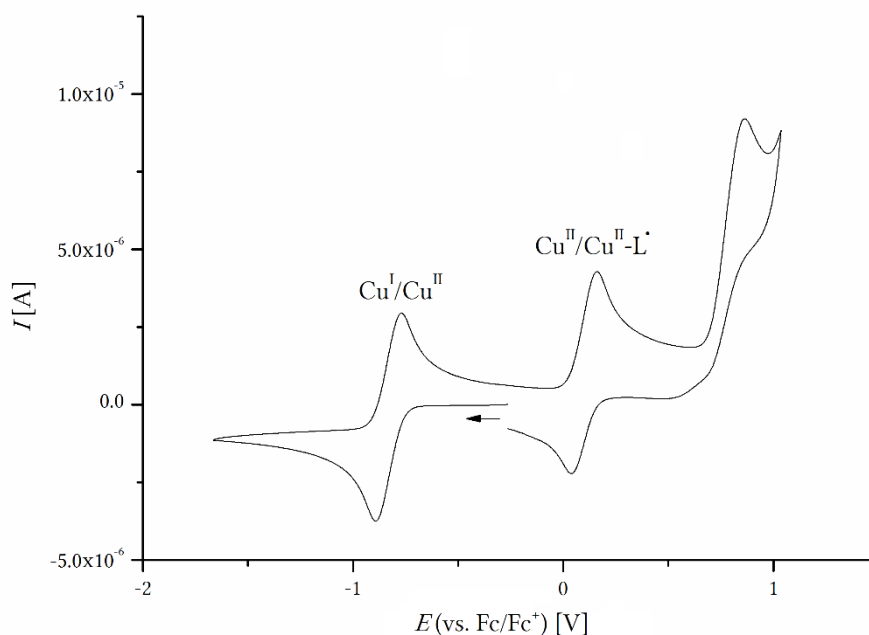
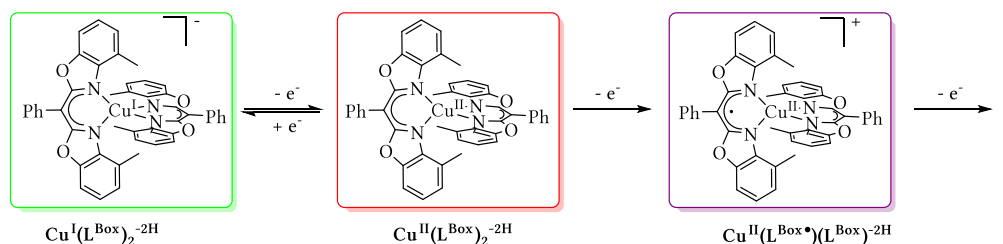


Abbildung 9.31: Cyclovoltammogramm des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ in THF (0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, als Referenz wurde Ferrocen verwendet.

Das Cyclovoltammogramm umfasst drei Elektronenreaktionen (Schema 9.18). Die reversible Reduktion $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ (Schema 9.18) findet bei -0.83 V statt. Im Vergleich zum verwandten $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+/+}$ liegt das Potential deutlich niedriger ($0.33 \text{ V vs. Fc}^{+/0}$)^[178]. Der anionische Ligand $(\text{L}^{\text{Box}})^{\text{H}}$ stabilisiert die höhere Oxidationsstufe des Kupfers, dadurch erfolgt eine verminderte Oxidationskraft, die sich in einem geringeren elektrochemischen Potential widerspiegelt.



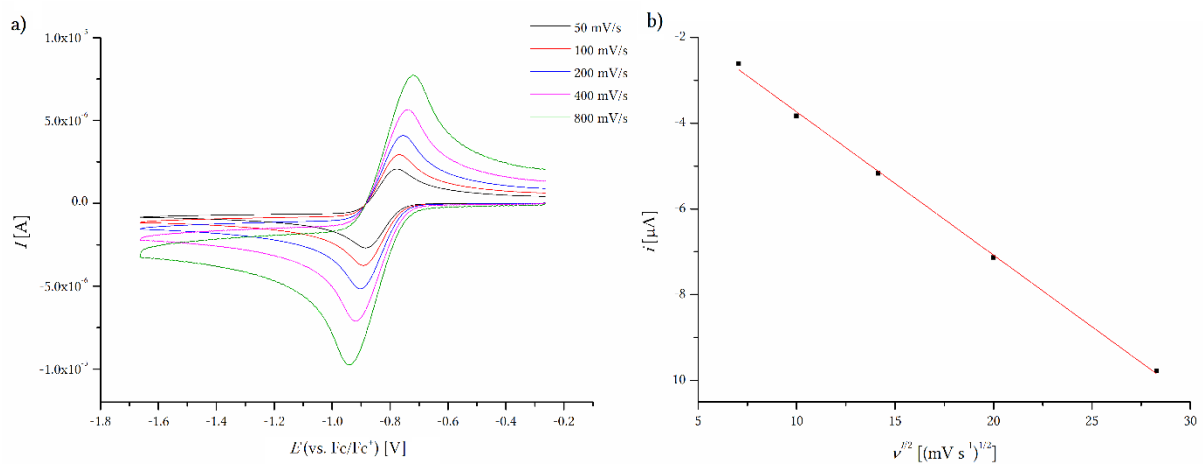
Schema 9.18: Mögliche Komplexe gebildet durch elektrochemische Reduktion/Oxidation.

Die Reduktion von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ wird als reversibler elektrochemischer Prozess betrachtet, obwohl die Peakseparierung ΔE_p zwischen beiden Spitzenpotentialen (E_K und E_A) 123 mV beträgt, anstatt 59 mV ^[227],

welche unter idealen Bedingungen als Spannungsdifferenz reversible Prozesse angesehen wird. Eine mögliche Ursache für diese vergrößerte Peakpotentialdifferenz ist eine Verzerrung der Spannungskurve durch einen unkompenzierten Spannungsabfall bzw. den ohmschen Widerstand der Lösung. Dieses Phänomen wird speziell bei Lösungsmitteln wie THF beobachtet, die eine schlechte Leitfähigkeit besitzen.^[8] Bei der elektrochemischen Messung wurde Ferrocen als interner Standard verwendet, wobei die Peakseparierung von diesem literaturbekannten Redoxpaar 175 mV beträgt. Deswegen kann der obengenannte Einelektronenprozess auch als reversibel angesehen werden. Ein weiteres Kriterium für die elektrochemische Reversibilität ist das Verhältnis der Stromintensitäten (i_{pa}/i_{pc}), welche linear von der Stromstärke i und der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeiten $v^{1/2}$ abhängt. Dieses beträgt für $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}^+$ 0.82 (100 mV/s) (Abbildung 9.32).

Die erste Oxidation des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}^+$ liegt bei $E = +0.10$ V und kann als quasireversibel bezeichnet werden. Die Oxidation ist ligandenzentriert, dies wird unter anderem durch DFT-Rechnungen der oxidierten Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})_2(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}^+$ bestätigt, die im Kapitel 9.11 detaillierter diskutiert werden sollen. Es ist davon auszugehen, dass bei der Oxidation ein ligandenbasiertes Radikal entsteht. Die Peakseparierung beträgt hierbei 125 mV und das Verhältnis der Stromintensitäten i_{pa}/i_{pc} ist 0.75. Trotz der linearen Abhängigkeit der Stromstärke i von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeiten wird die Oxidation als quasireversibel betrachtet. Aufgrund dessen, dass die Peaks bei der höheren Vorschubgeschwindigkeit mehr auseinander wandern, durch den verlangsamten Ladungstransfer (Abbildung 9.32).

Die zweite Oxidation ist irreversibel und wurde bei einem elektrochemischen Potential von 0.85 V beobachtet. Diese ist vermutlich auf eine weitere Oxidation am Ligandengerüst zurückzuführen. Es konnten keine Erkenntnisse über die Struktur der doppelt oxidierten Spezies gewonnen werden, daher kann diese (Schema 9.18) nur vermutet werden.



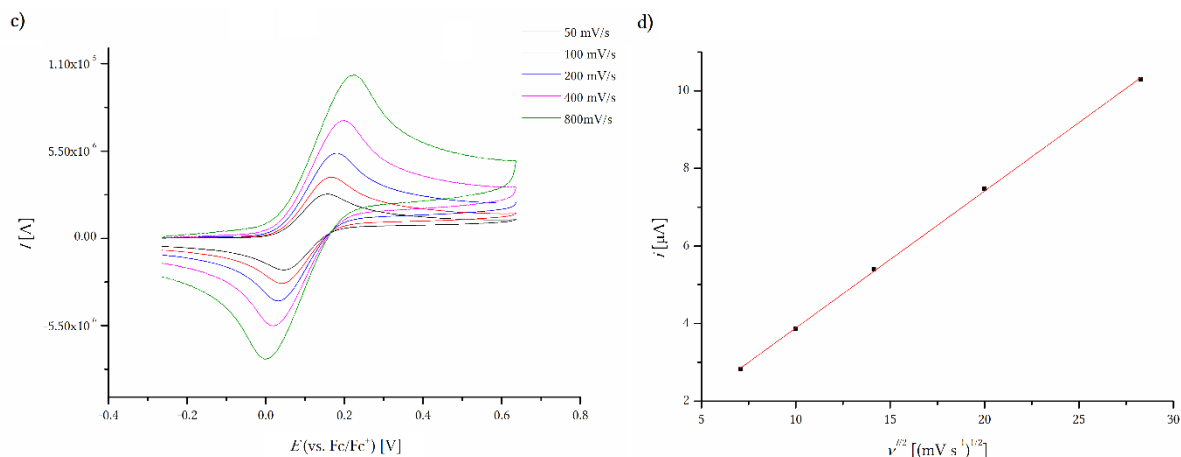
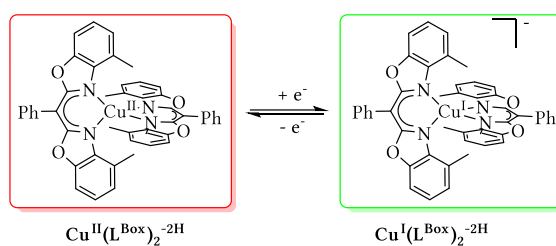


Abbildung 9.32: Cyclovoltammogramme von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ in THF (0.1 M $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$, als Referenz wurde Ferrocen verwendet. **a)** Cyclovoltammogramm der Reduktion $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten; **b)** Auftragung der Stromstärke i (μA) gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $^{1/2}$ für den Reduktionsprozess; **c)** Cyclovoltammogramm der Oxidation am Liganden bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten; **d)** Auftragung der Stromstärke i (μA) gegen die Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit $v^{1/2}$ ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) $^{1/2}$ für den Oxidationsprozess.

Anhand der elektrochemischen Reversibilität des Redox-Vorgangs bei $E = -0.83$ V wurde dieser Prozess in einer THF-Lösung bei RT mittels UV-vis-Spektroelektrochemie (Abbildung 9.33) untersucht.



Schema 9.19: Chemische Reversibilität zwischen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ und $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$.

Ab einem Reduktionspotential von -1.20 V (vs. Fc/Fc^+) wird die Umwandlung in eine neue Cu^{I} -Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ beobachtet, welche sich durch das Verschwinden der starken Absorptionsbande bei 390 nm bemerkbar macht. Dieses charakteristische Absorptionsmaximum wird wie bereits erwähnt durch einen ligandenzentrierten π - π^* -Übergang des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ verursacht. Während der Reduktion wurden Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 342$ und 435 nm erfasst, welche auf die Entstehung des Kupfer(I)-Komplexes (Kapitel 9.10) hindeuten. Diese Absorptionsbanden können MLCT-Übergängen zugeordnet werden, was durch die TD-DFT-Rechnung bestätigt (Kapitel 9.10) wurde. Darüber hinaus wurde die chemische Reversibilität der Reaktion $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ durch die vollständige Rückoxidation des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ bestätigt. Das Spektrum rechts in der Abbildung 9.33 zeigt die charakteristische Absorption der Cu^{II} -Verbindung, was für eine vollständige Umwandlung spricht.

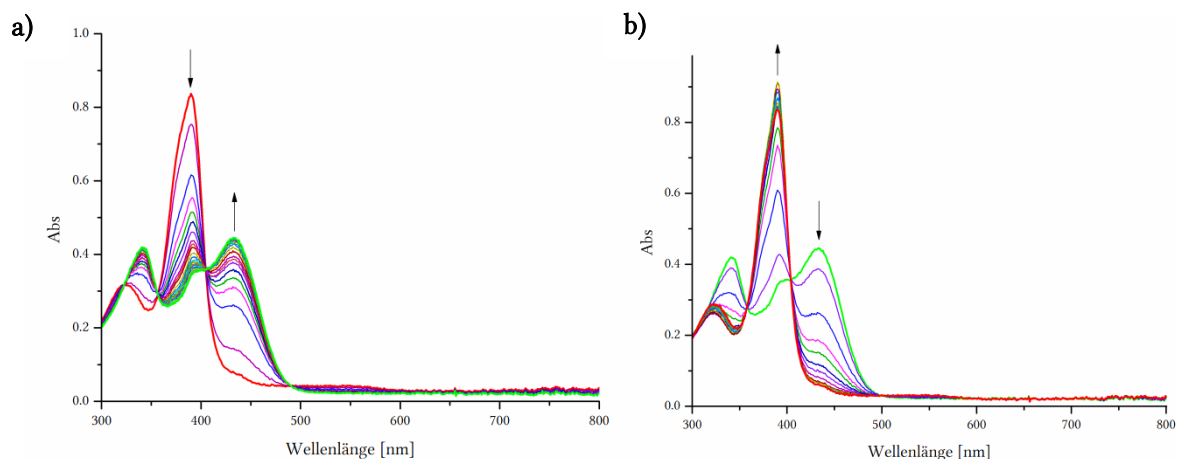


Abbildung 9.33: Mittels UV-vis-Spektroskopie verfolgte Reduktion (a) und Rückoxidation (b) des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ in THF bei RT.

Durch Auftragung (Abbildung 9.34) der Absorption bei konstanter Wellenlänge $\lambda_{\text{max}} = 433 \text{ nm}$ gegen die Zeit wurde ersichtlich, dass sowohl die Reduktion als auch die Rückoxidation jeweils nach 10 Minuten vollständig abgeschlossen waren.

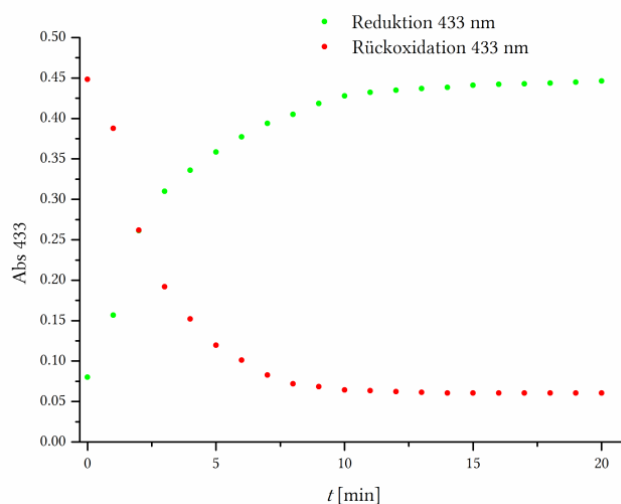
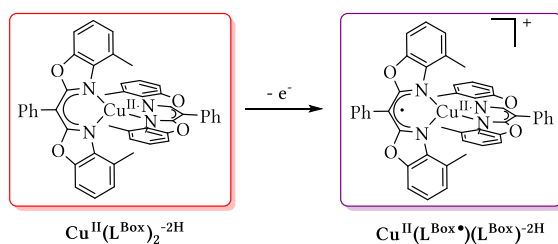


Abbildung 9.34: Auftragung der Absorption konstanter Wellenlänge (433 nm) gegen die Zeit.

Wie zuvor beschrieben wurde, wird die Oxidation des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ bei $E = 0.10 \text{ V}$ (vs. Ferrocen) als quasireversibel (Schema 9.20) betrachtet. Um herauszufinden, ob die Reaktion auch chemische Reversibilität aufweist, wurde ein Potential von 1.1 V an eine THF-Lösung angelegt und der Reaktionsverlauf mittels UV-vis-Spektroskopie überprüft.



Schema 9.20: Elektrochemische Oxidation von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$.

Um die Intensitätsänderung besser nachzuvollziehen zu können, ist der Verlauf der Oxidation als 3D-Diagramm aufgeführt (Abbildung 9.35). Während der Oxidation (Schema 9.20) ist eine Abnahme der Absorptionsbanden bei 390 (π - π^* -Übergang) und 436 nm (LMCT-Übergang) sowie die Bildung zweier neuer Absorptionsbanden bei 585 und 745 nm zu beobachten.

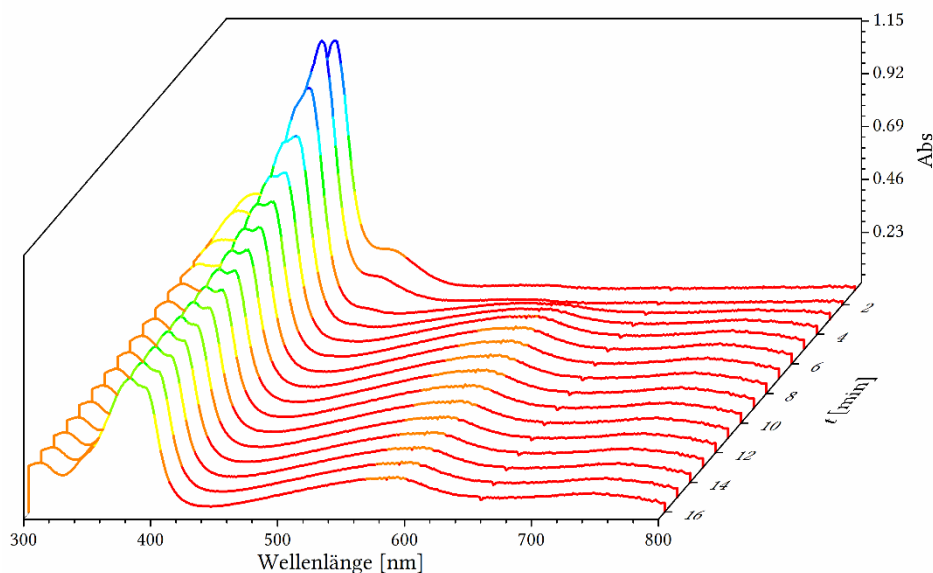


Abbildung 9.35: UV-vis-spektroskopisch verfolgte Oxidation des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$.

Das erste Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei einer Wellenlänge von 585 nm wird dem Ligand zu Ligand Übergang zugeordnet. Weiterhin wird die zweite neue Absorptionsbande bei 745 nm durch die Mischung zweier Übergänge verursacht: d - d - und LMCT-Übergang. Die Zuordnung der Übergänge wurde mittels einer TD-DFT-Rechnung durchgeführt. Auf diese wird im Kapitel 9.11 mehr eingegangen.

Bei einem Potential von -0.15 V (vs. Fc/Fc^+) wurde die Rückreduktion zum deprotonierten homoleptischen Kupfer(II)-Komplex aufgezeichnet. Allgemein zeigt der Prozess keine chemische Reversibilität, weil die Intensität des π - π^* -Übergangs $\lambda_{\text{max}} = 390$ nm bei gleichem Potential abnimmt bzw. zunimmt. Dieses Verhalten ist besonders gut in der 3D-Abbildung 9.36 zu erkennen.

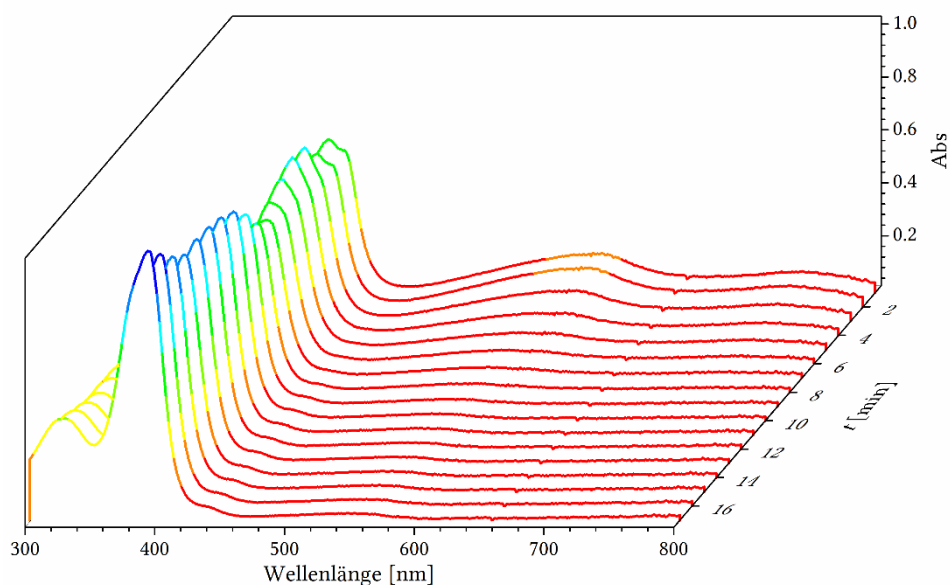


Abbildung 9.36: UV-vis-spektroskopisch verfolgte Rückreduktion von Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$.

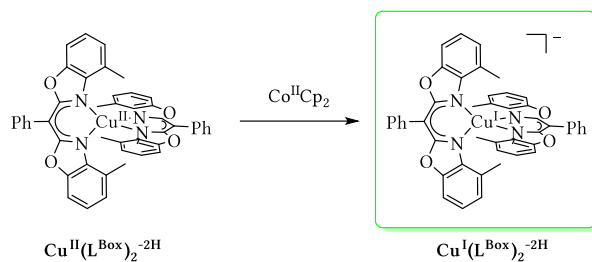
Außerdem wird die Abnahme bzw. Verschwinden der charakteristischen Absorptionsbanden bei 585 und 745 nm der oxidierten Cu^{II} -Spezies detektiert. Die unregelmäßige Abnahme bzw. Zunahme der Intensität der Absorptionsbande bei 390 nm wird der chemischen Irreversibilität zugeschrieben. Wahrscheinlich erfolgt die Zersetzung der vermuteten oxidierten Cu^{II} -Radikalspezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ in der THF-Lösung.

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ konnte jedoch chemisch generiert werden, indem $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ mit AgBF_4 umgesetzt wurde. Die Bildung des Komplexes wurde mittels NMR- und UV-vis-Spektroskopie nachgewiesen. Durch die DFT-Geometrieoptimierung konnten die Bindungslängen und -winkel berechnet werden. Im Kapitel 9.11 wird diese Cu^{II} -Radikalspezies detaillierter diskutiert.

9.10 Reduzierte deprotonierte Cu^{I} -Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$

Nachdem die reversible Reduktion bei $E = -0.83 \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+) durch CV-Messung und spektroelektrochemische Messung nachgewiesen worden waren, wurde der Versuch unternommen den homoleptischen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ Komplex chemisch zu reduzieren und das Produkt zu isolieren.

Dazu wurde $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ in THF gelöst und mit einem Äquivalent Cobaltocen bei RT umgesetzt (Schema 9.21). Nach der Zugabe des Reduktionsmittels wurde unmittelbar eine leuchtend gelbe Verfärbung der anfänglich roten Komplexlösung beobachtet.



Schema 9.21: Synthese des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ durch Reduktion mit einem Äquivalent Cobaltocen ($\text{Co}^{\text{II}}\text{Cp}_2$).

Die erfolgreiche Reduktion des Cu^{II} -Komplexes wurde mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt. Dabei verschwanden nach Zugabe des Cobaltocens die zuvor beobachteten charakteristischen Signale des paramagnetischen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ und die weniger stark verbreiterten Signale der Cu^{I} -Spezies bei einer chemischen Verschiebung 2.45-7.53 ppm wurden beobachtet. Allgemein haben die Resonanzen des Kupferkomplexes in Relation zum deprotonierten Liganden (Abbildung 9.37) ähnliche chemische Verschiebung. Im ^1H -NMR-Spektrum spalten die Signale weniger auf als beim deprotonierten Liganden und lassen sich durch ihre Kopplungsmuster sowie 2D-NMR-Methoden wie ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^1H -NOESY, ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC eindeutig zuordnen.

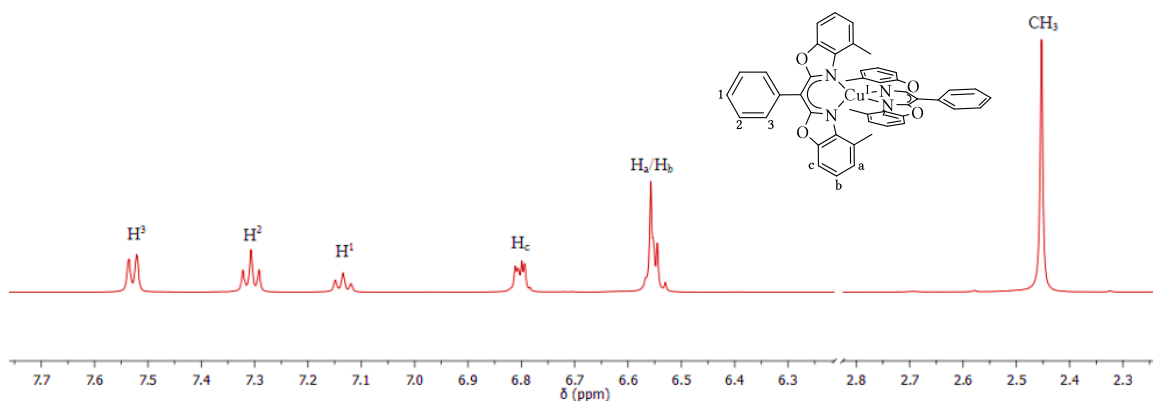


Abbildung 9.37: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ in $\text{THF}-d_8$ bei RT.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eine Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zum Liganden L^{Box} . Besonders deutlich wird dies am quartären Kohlenstoffatom des Rückgrats, welches durch die delokalisierte Ladung stärker entschirmt wird und sich daher das Signal ins Tieffeld zu $\delta = 76.10$ ppm verschiebt.

¹H-DOSY

In der Abbildung 9.38 ist das ¹H-DOSY-NMR-Spektrum des Cu^I(L^{Box})₂^{-2H} dargestellt.

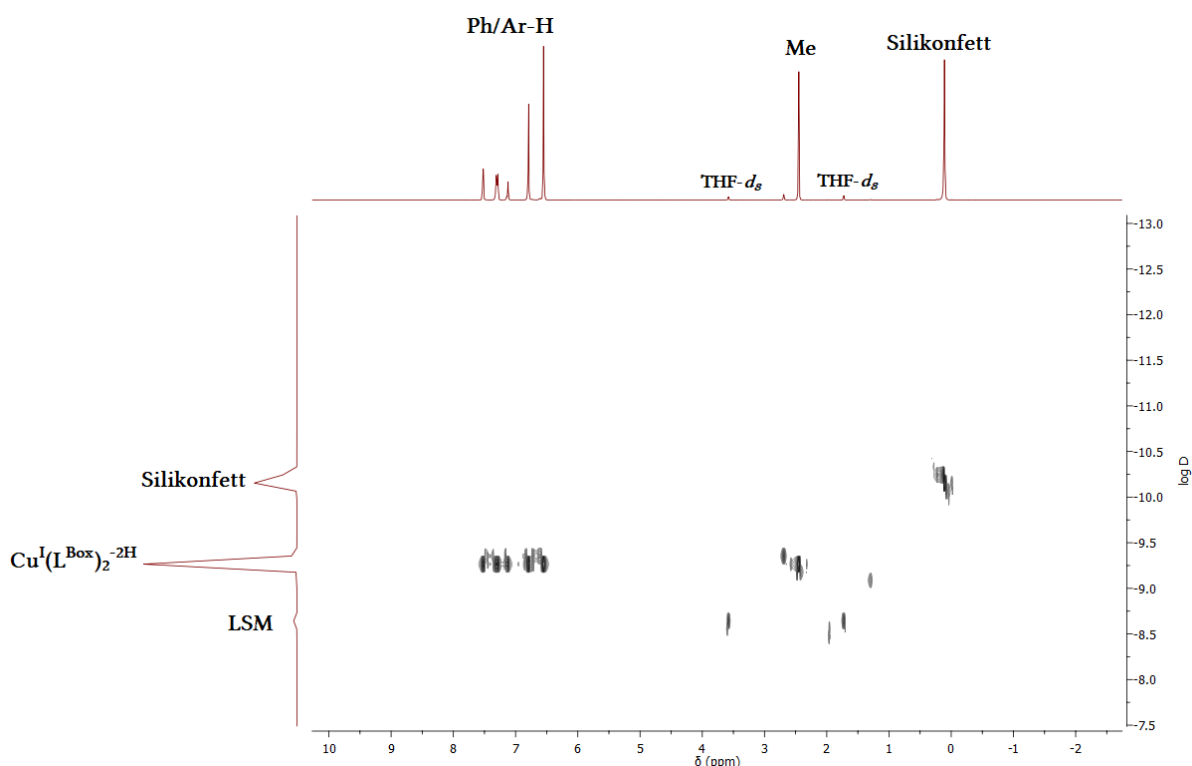


Abbildung 9.38: ¹H-DOSY-NMR-Spektrum des Cu^I(L^{Box})₂^{-2H} in THF-*d*₈ bei RT.

In der Tabelle 9.8 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten und hydrodynamischen Radien des Liganden L^{Box} und der beiden Cu-Komplexe Cu^{II}(L^{Box})₂^{-2H} und Cu^I(L^{Box})₂^{-2H} gegenübergestellt. Der Ligand hat einen größeren Diffusionskoeffizienten und folglich einen kleineren hydrodynamischen Radius als die beiden Cu-Komplexe. Im Vergleich zueinander, besitzt der Cu^I(L^{Box})₂^{-2H} einen deutlich geringeren Diffusionskoeffizienten und größeren Radius als der Cu^{II}-Komplex.

Tabelle 9.8: Diffusionskoeffizient und hydrodynamischer Radius des Liganden L^{Box} und des Cu-Komplex Cu^{II}(L^{Box})₂^{-2H} und Cu^I(L^{Box})₂^{-2H} im Vergleich.

	D [m ² /s]	r_H [Å]
L ^{Box}	$9.08 \cdot 10^{-10}$	5.27
Cu ^{II} (L ^{Box}) ₂ ^{-2H}	$6.58 \cdot 10^{-10}$	7.28
Cu ^I (L ^{Box}) ₂ ^{-2H}	$5.64 \cdot 10^{-10}$	8.50

Dies kann durch die elektronische Struktur der Cu^I-Verbindung erklärt werden. Der Cu^I-Komplex ist negativ geladen im Gegensatz zum ladungsneutralen Cu^{II}(L^{Box})₂^{-2H} Komplex. Vermutlich vergrößert sich durch die getrennte Ionenpaarung die Solvathülle des Cu^I-Komplexes und somit demzufolge auch das Volumen.

Darüber hinaus verfügt Cu^I(L^{Box})₂^{-2H} über ein elektronenreiches Metallzentrum. Dies führt höchstwahrscheinlich zu einer Abstoßung bzw. weniger starke Anziehung der monoanionischen

Liganden, wodurch der Cu–N größer wird, was auch zu einem größeren hydrodynamischen Radius beiträgt.

Die $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ Verbindung konnte trotz mehrerer Versuche nicht kristallisiert werden, weshalb ein röntgenkristallographische Untersuchung nicht möglich war.

Jedoch konnten mit Hilfe der DFT-Geometrieoptimierung die Bindungslängen und -winkel von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ bestimmt werden. In der Abbildung 9.39 ist die DFT-optimierte Molekularstruktur des deprotonierten Cu^{I} -Komplexes dargestellt.

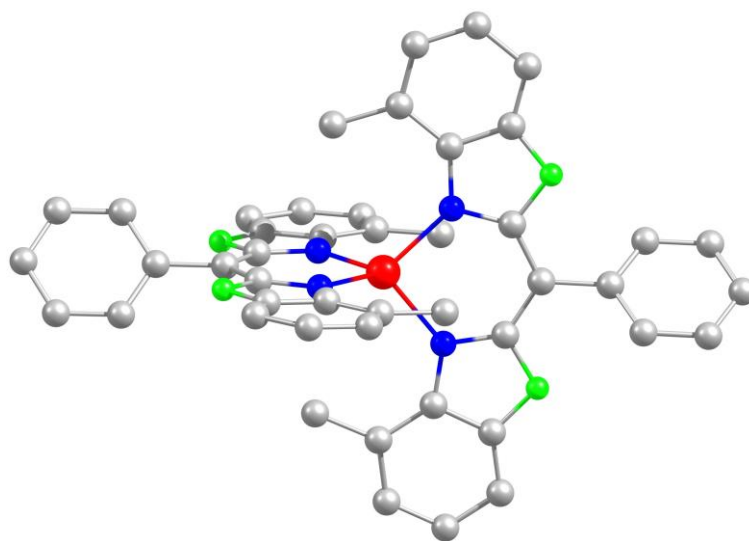


Abbildung 9.39: DFT-optimierte Molekularstruktur von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$. Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ Komplex zeigt längere Cu–N Bindungslängen im Vergleich zum Ausgangskomplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$. Dies ist auf die Abstoßung zwischen dem elektronenreichen Kupferzentrum und monoanionischen Liganden zurückzuführen. Die DFT-berechneten Cu–N Bindungslängen des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ sind jeweils um 0.065 und 0.059 Å länger als bei dem deprotonierten Cu^{II} -Komplex. Weiterhin ist der Abstand zwischen dem Rückgrat- und Phenylkohlenstoffatom C(1)–C(18) bei der reduzierten Cu^{I} -Spezies um 0.018 Å verkürzt. Die Winkel von beiden Komplexen liegen im ähnlichen Bereich, nur der N(1)–Cu(1)–N(1') ist beim $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ um 6.29 ° geringer. In der Tabelle 9.9 sind die relevanten Bindungslängen und -winkel des kristallisierten Cu^{II} -Komplexes und geometrieoptimierten $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ gegenübergestellt.

Tabelle 9.9: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und-winkel von Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ und die DFT-berechneten Bindungslängen und-winkel von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ ($S = 0$).

	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$		$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$
Bindungslänge	[Å]	DFT[Å]	Winkel	[°]	DFT[°]
Cu(1)-N(2)	1.960(2)	2.025	N(2)-Cu(1)-N(1)	95.65(8)	94.29
Cu(1)-N(2')	1.960(2)	2.025	N(1)-Cu(1)-N(1')	123.19(12)	116.90
Cu(1)-N(1)	1.979(2)	2.038	C(2)-C(1)-C(10)	120.20(2)	120.73
Cu(1)-N(1')	1.979(2)	2.038			
N(1)-C(2)	1.333(3)	1.339			
N(2)-C(10)	1.340(3)	1.340			
C(1)-C(18)	1.500(3)	1.482			
C(1)-C(2)	1.405(3)	1.413			
C(1)-C(10)	1.389(3)	1.413			

Zusammenfassend erfolgt keine wesentliche Geometrieänderung zwischen beiden Kupferkomplexen. Diese Schlussfolgerung wird von einer elektrochemischen Messung unterstützt. Durch die geringe Geometrieänderung am Kupferzentrum beim Übergang zwischen den beiden Oxidationszuständen erfolgt der Einelektrontransfer von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ zu $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ reversibel.

UV-vis Titration mit CoCp_2 und AgPF_6

Im vorherigen Abschnitt (Kaptitel 9.8) wurde bereits die Reversibilität zwischen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ zu $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ mittels CV- und SEC-Spektroskopie nachgewiesen. Um diese Redoxreaktion nun auf ihre chemische Reversibilität zu überprüfen, wurde die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ Lösung zunächst mit Cobaltocen titriert (0.1 eq. Schritte) und anschließend mit AgPF_6 zurücktitriert (0.1 eq. Schritte).

Zuerst wurde die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ Lösung ($c = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) vorgelegt und ein UV-vis-Spektrum aufgenommen. Die charakteristischen Absorptionsbanden, welche sich auf einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) und einen metallzentrierten $d\text{-}d$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$) zurückführen lassen, waren zu beobachten (Abbildung 9.40).

Nach der Zugabe von 0.1 eq. Cobaltocen wurden die dem Cu^{I} -Komplex zugehörigen Absorptionsbanden bei 343 und 435 nm detektiert. Mittels TD-DFT-Rechnungen konnten die elektronischen Übergänge zugeordnet werden. Die erste Absorptionsbande im ultravioletten Bereich wird von MLCT-Übergang $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow (\text{L}^{\text{Box}})^{\text{H}}$ verursacht. Des Weiteren konnte das zweite Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich auch einem MLCT-Übergang zugeordnet werden. Der bereits literaturbekannte $[\text{Cu}(\text{dmbipy})]^+$ zeigt auch eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei $\sim 450 \text{ nm}$, die durch einen MLCT-Übergang zugeordnet werden kann.^[178] Gleichzeitig nahmen die Absorptionsmaxima der deprotonierten Kupfer(II)-Spezies ab (Abbildung 9.40). Die vollständige Umwandlung in die reduzierte Kupfer(I)-Verbindung $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ erfolgte nach Zugabe von 0.8 eq. Cobaltocen. Die substöchiometrische Stoffmenge kann auf die im vorhergehenden Kapitel besprochene diamagnetische Verunreinigung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ (Kapitel 9.9)

zurückgeführt werden. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte der nicht umgesetzte deprotonierte Ligand identifiziert werden.

Die Veränderung der elektronischen Struktur sorgt dafür, dass der metallzentrierte $d-d$ -Übergang während der Reduktion abnimmt, da Cu^{I} die d^{10} -Konfiguration besitzt.

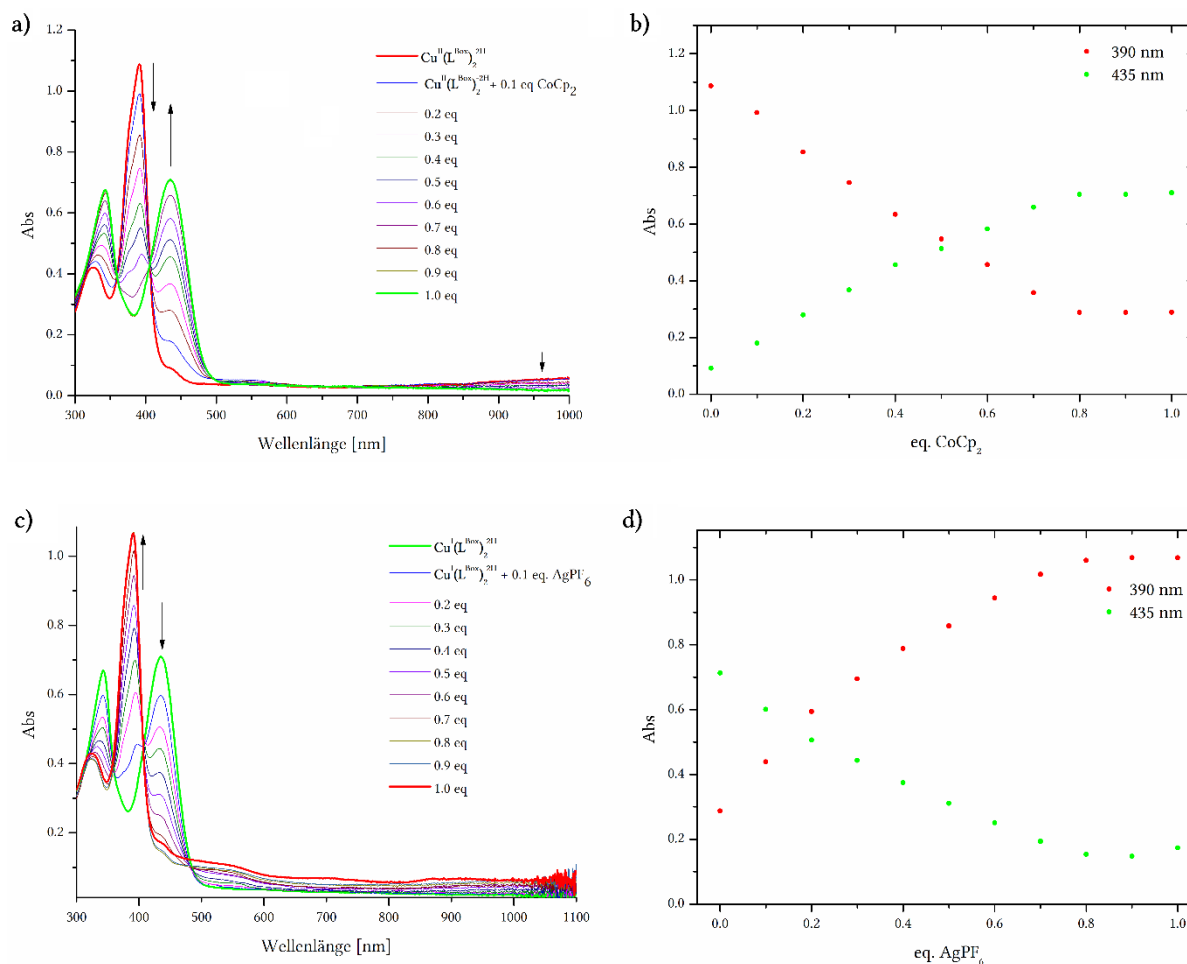


Abbildung 9.40: a) UV-vis-Spektrum der Titration des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ mit Cobaltocen in 0.1 eq. Schritten; b) Auftragung der Absorption des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) und des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ ($\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$) gegen die Äquivalente an Cobaltocen; c) UV-vis-Spektrum der Titration des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ mit Silber(I)hexafluorophosphat in 0.1 eq. Schritten; d) Auftragung der Absorption des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) und $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ ($\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$) gegen die zugegebenen Äquivalente Silber(I)hexafluorophosphat

Im Cyclovoltammogramm wurde festgestellt, dass die Oxidation von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ zu $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ reversibel ist. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde eine Rücktitration mit AgPF_6 als Oxidationsmittel durchgeführt. Nach der Zugabe von 0.1 eq Silber(I)hexafluorophosphat wurde eine Absorption bei 390 nm beobachtet, welche zuvor dem $\pi-\pi^*$ -Übergang der Cu^{II} -Verbindung aus der TD-DFT-Rechnung zugeordnet werden konnte. Die vollständige Umwandlung zur deprotonierten Kupfer(II)-Verbindung erfolgte nachdem 0.8 eq. AgPF_6 hinzugefügt worden waren (Abbildung 9.40). Dabei wurden die zwei charakteristischen Absorptionsbanden der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2\text{-2H}$ Spezies, mit $\pi-\pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) und dem $d-d$ -Übergang ($\lambda = 1000 \text{ nm}$), beobachtet.

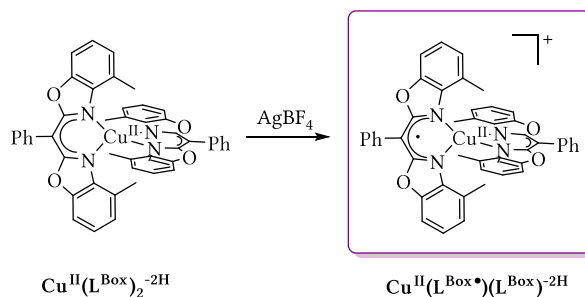
Sowohl die vollständige Reduktion als auch die Rückoxidation des Ausgangskomplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ wurden beobachtet, nachdem jeweils 0.8 eq. Reduktion- bzw. Oxidationsreagenzien hinzugefügt worden waren. Die Verringerung der benötigten Stoffmenge ist vermutlich auf Verunreinigungen der Ausgangsverbindung zurückzuführen.

Die chemische Reversibilität wurde auch via NMR-Spektroskopie bestätigt, nach der Zugabe von 1.0 eq. AgPF_6 entstand der paramagnetische homoleptische Kupfer(II)-Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$.

Es wurde versucht, den reduzierten $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ Komplex durch einen Kationenaustausch mit Bu_4NPF_6 bzw. PPh_4Cl zu kristallisieren. Bisher konnten jedoch keine Kristalle erhalten werden, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

9.11 Oxidierte Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$

Das Cyclovoltammogramm des Kupfer(II)-Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ (Kapitel 9.9, Abbildung 9.31) zeigte neben der reversiblen Reduktion ($\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$) bei -0.83 V, dass der Komplex bei einem Potential von $E = 0.10$ V quasireversibel und 0.85 V irreversibel vs. Ferrocen oxidiert werden kann. Um in Erfahrung zu bringen, welche Spezies bei der ersten Oxidation entstehen, wurde der homoleptische Cu^{II} -Komplex mit einem Äquivalent AgBF_4 umgesetzt (Schema 9.22).



Schema 9.22: Chemische Oxidation des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$.

Durch die Spindichtekalkulation wurde gezeigt, dass die Oxidation ligandenzentriert und nicht am tetraedrisch koordinierten Cu^{II} -Zentrum stattfindet (Abbildung 9.41). Die LÖWDIN Spin Verteilung beträgt 0.31 für das Kupferatom, sowie 0.14 für die Stickstoffatome ($4\times$) und 0.21 für das Kohlenstoffatom am Rückgrat ($2\times$).

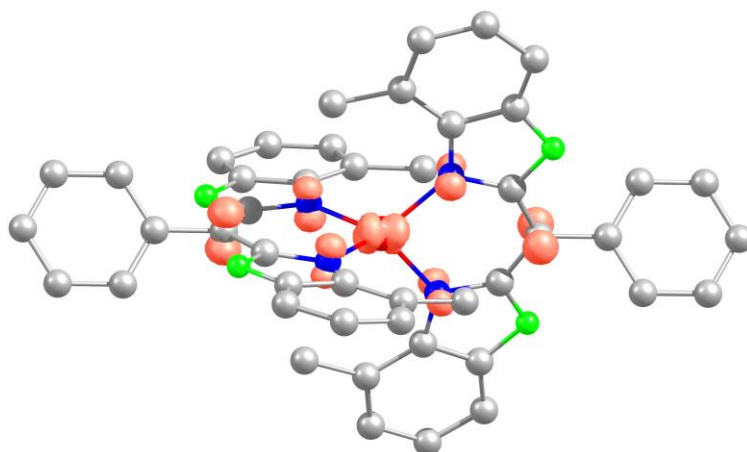


Abbildung 9.41: DFT berechnete Spindichtevertellung der oxidierten Spezies ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ ($S = 1$). Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

Der größere Anteil der Spindichte liegt auf den Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen, somit kann der Radikalcharakter der oxidierten Cu^{II} -Spezies bestätigt werden. Weiterhin konnte durch die geometrieoptimierte DFT-Rechnung die Molekularstruktur des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^{\bullet}})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-}2\text{H}$ ermittelt werden. (Abbildung 9.42),

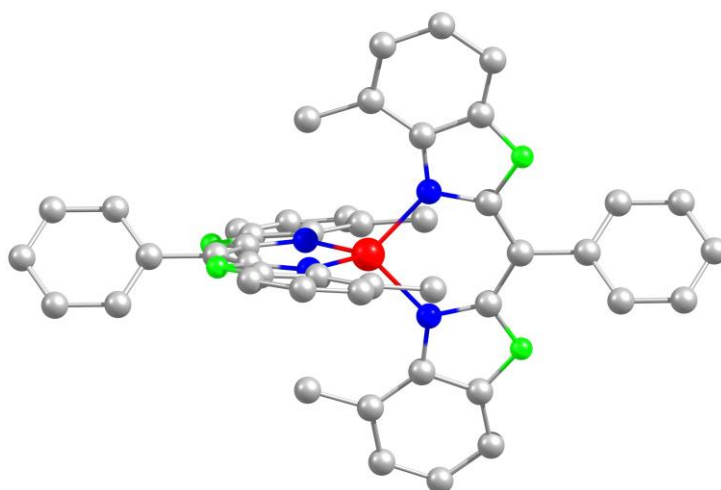


Abbildung 9.42: DFT-optimierte Molekularstruktur des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^{\bullet}})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-}2\text{H}$. Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

Im Wesentlichen unterscheiden sich die Bindungslängen und -winkel der kristallisierten $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ und oxidierten Cu^{II} -Spezies kaum voneinander.

In der Tabelle 9.10 sind die ausgewählten Bindungslängen und -winkel der berechneten $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^{\bullet}})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-}2\text{H}$ (DFT) Verbindung und dem kristallisierten $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ gegenübergestellt.

Tabelle 9.10: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und -winkel der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ Spezies und den berechneten $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ (DFT). ($S = 1$)

Bindungslänge	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$		Winkel	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$	
	[Å]	DFT[Å]		[°]	DFT[°]
Cu(1)-N(2)	1.960(2)	1.991	N(2)-Cu(1)-N(1)	95.65(8)	95.18
Cu(1)-N(2')	1.960(2)	1.991	N(1)-Cu(1)-N(1')	123.19(12)	122.21
Cu(1)-N(1)	1.979(2)	1.992	C(2)-C(1)-C(10)	120.20(2)	120.47
Cu(1)-N(1')	1.979(2)	1.992	C(2')-C(1')-C(10')	120.20(2)	120.49
N(1)-C(2)	1.333(3)	1.344			
N(2)-C(10)	1.340(3)	1.344			
C(1)-C(18)	1.500(3)	1.478			
C(1)-C(2)	1.405(3)	1.414			
C(1)-C(10)	1.389(3)	1.414			

Es erfolgt keine wesentliche Änderung der Komplexgeometrie und die Oxidation findet am Liganden statt, und nicht am Kupferzentrum. Im Fall einer Cu^{III} -Spezies, die üblicherweise eine quadratisch planare Ligandensphäre besitzt, müsste sich die Geometrie stark verändern. In den elektrochemischen Untersuchungen wurde ebenfalls gezeigt, dass die Oxidation ligandenzentriert ist (Kapitel 9.9).

Entsprechend entsteht bei der Oxidation wahrscheinlich eine Radikalspezies wie $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$. In der Literatur gibt es zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit radikalbasierten Liganden.^[228-230]

Zum Beispiel in der Arbeitsgruppe von WIEGHARDT *et al.* wurden $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\cdot}(\text{cod})]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_3\text{L}^{\cdot}]$ (L = Bis(2,6-diisopropylphenyl)glyoxal, cod = Cyclooctadien) synthetisiert und röntgenkristallographisch und spektroskopisch analysiert. In beiden Fällen wird das Radikal am Liganden delokalisiert.^[231]

Bei der Oxidation des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ wurde eine Farbänderung der Lösung von rot zu violett beobachtet. Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie überprüft. Da sich das Produkt bei RT nach kurzer Zeit zersetzt wurden weitere NMR-Untersuchungen der THF- d_6 Reaktionslösung bei 243 K durchgeführt (Abbildung 9.43).

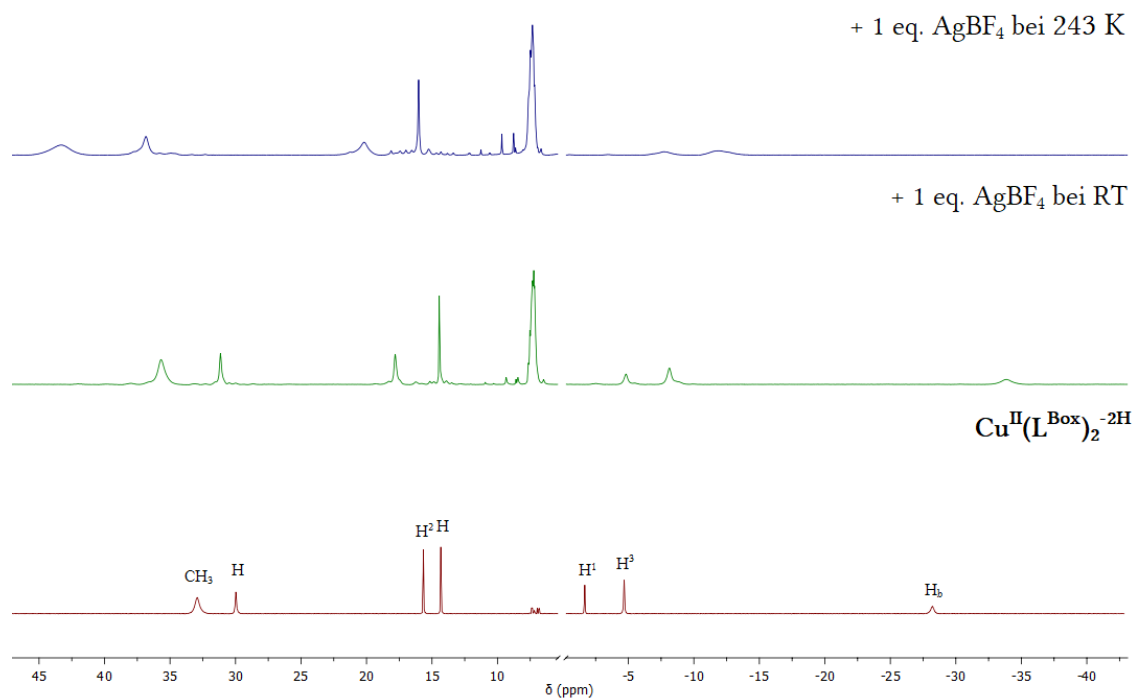


Abbildung 9.43: ¹H-NMR paramagnetische Spektren des Cu^{II}(L^{Box})₂-2H sowie nach der Umsetzung mit AgBF₄ bei RT und 243 K in THF-*d*⁶.

Wie zuvor erwähnt, verbreitern sich die Signale bei paramagnetischen Substanzen bei tieferen Temperaturen zunehmend, sodass diese teilweise vollkommen verschwinden. Dieses Verhalten wurde auch bei der oxidierten Cu^{II}(L^{Box}^{*})(L^{Box})-2H-Spezies beobachtet. Nach der Zugabe von AgBF₄ ist eine Verschiebung der Signale zu beobachten, welche bei der Messung bei 243 K auch temperaturbedingt ist. Im Vergleich zum Spektrum der Ausgangssubstanz Cu^{II}(L^{Box})₂-2H entstehen weitere Signale, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Des Weiteren nimmt der diamagnetische Anteil in Form eines Multipletts bei 7.17 – 7.53 ppm zu, welcher möglicherweise durch die Zersetzung entstanden ist. Die bei RT gemessenen Resonanzen der Ausgangsverbindung Cu^{II}(L^{Box})₂-2H sowie des vermeintlichen Cu^{II}(L^{Box}^{*})(L^{Box})-2H sind in Tabelle 9.11 angegeben.

Tabelle 9.11: Vergleich der chemischen Verschiebungen von Cu^{II}(L^{Box})₂-2H und Cu^{II}(L^{Box}^{*})(L^{Box})-2H.

δ (ppm)	Cu ^{II} (L ^{Box}) ₂ -2H	Cu ^{II} (L ^{Box} [*])(L ^{Box})-2H
CH ₃	32.78	35.70
H	29.84	31.15
H ²	15.61	17.81
H	14.28	14.45
H ¹	-1.64	-4.82
H ³	-4.62	-8.13
H _b	-28.04	-33.86

Der ligandstabilisierte Radikal und ungepaartes Elektron, was am Kupferzentrum lokalisiert ist, können miteinander wechselwirken. Für die DFT-Rechnung für den Spinzustand $S = 1$ wurde die Kopplung der Elektronen nicht berücksichtigt. Bei der ferromagnetischen Kopplung (Abbildung 9.44) wurde die Cu^{II}(L^{Box}^{*})(L^{Box})-2H Verbindung paramagnetische Eigenschaften zeigen. Dies wird auch durch die

$^1\text{H-NMR}$ -Messung bestätigt. Bei der antiferromagnetischen Kopplung ($S = 0$) wird die diamagnetische Verbindung erwartet.

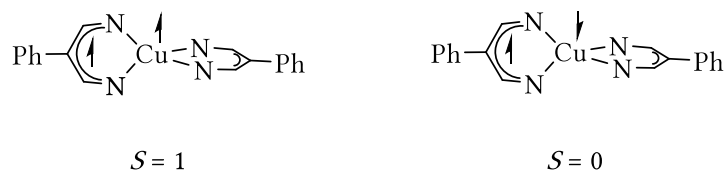


Abbildung 9.44: Mögliche Spinzustände des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ Komplexes.

Um das paramagnetische Verhalten der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ Verbindung zu untersuchen, sollte in den zukünftigen Arbeiten die Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt werden.

Mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie wurde die chemische Oxidation des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ mit einem Äquivalent AgPF_6 verfolgt (Abbildung 9.45). Mithilfe der TD-DFT-Rechnungen konnte das Absorptionsverhalten der oxidierten Cu^{II} -Spezies ermittelt werden. Nach Zugabe des Silber(I)-Salzes nahm die Intensität des ligandenzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) ab und zwei neue Banden bei einer Wellenlänge von 585 und 745 nm bildeten sich. Der erste Übergang im sichtbaren Bereich konnte dem Ligand zu Ligand Übergang zugeordnet werden, wobei die zweite Absorptionsbande durch eine Mischung von $d\text{-}d$ - und LMCT-Übergang hervorgerufen wurde. Diese Beobachtungen decken sich mit der elektrochemischen Oxidation, welche in Kapitel 9.8 beschrieben wurde.

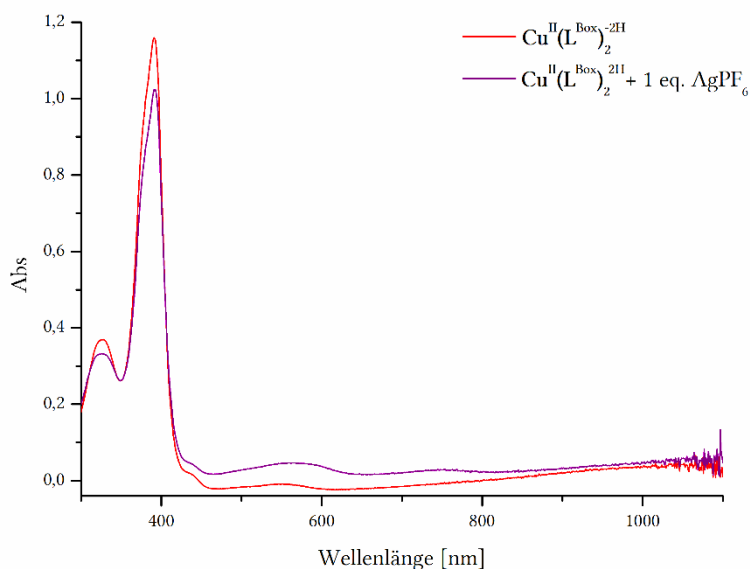
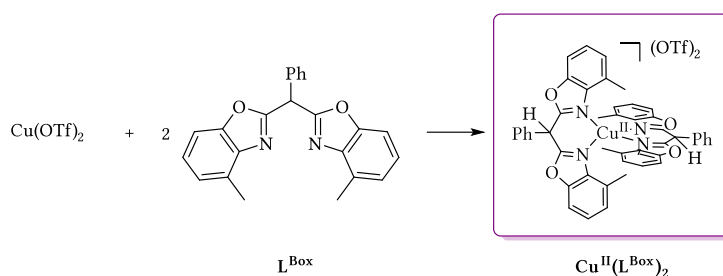


Abbildung 9.45: UV-vis-Spektrum der oxidierten Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ in THF bei RT.

9.12 Protonierte Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$

Die literaturbekannte homoleptische Cu-Komplexe $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^{2+/+}$ ^[154] und $[\text{Cu}(\text{dmbipy})_2]^{2+/+}$ ^[178] werden als Redox-Mediatoren in den Farbstoffsolarzellen eingesetzt, aufgrund deren elektrochemischen Reversibilität. So zeigt auch der isolierte Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ reversibles Redoxverhalten und ein ähnliches Strukturmotiv. Ein entscheidender Unterschied zwischen diesen Komplexen besteht darin, dass der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ eine Phenylmethyleninheit zwischen den beiden Benzoxazolylgruppen aufweist, welche de- bzw. protoniert werden kann. Durch die direkte Reaktion des Liganden mit einem Kupfer(II)-Precursor (Schema 9.23) wurde versucht die protonierte $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ -Spezies zu synthetisieren.



Schema 9.23: Direkte Synthese der protonierten Kupfer(II)-Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$.

Dazu wurde L^{Box} mit $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ im Verhältnis 2:1 in THF bei RT umgesetzt. Nachdem die Edukte miteinander vermischt worden waren, wurde eine violette Verfärbung der Lösung beobachtet. Diese charakteristische Farbe deutet eigentlich auf die Bildung der protonierten Cu^{II} -Spezies.

Ein von dieser Lösung gemessenes ^1H -NMR Spektrum mit dem erweiterten Bereich (Abbildung 9.46) zeigte, dass sich im Wesentlichen diamagnetische Verbindungen in Lösung befinden. Dabei ähnelt das Spektrum dem freien Liganden L^{Box} , jedoch sind die beiden Me-Gruppen in zwei Singulets aufgespalten. Dies deutet auf eine Aufhebung der Symmetrie des gebildeten Komplexes. Die weiteren ins Tieffeld verschobenen Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Hier kann auch vermutet werden, dass die Bildung der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ quantitativ erfolgt und wahrscheinlich konzentrationsabhängig ist, wie es schon im Kapitel 9.7 beschrieben wurde.

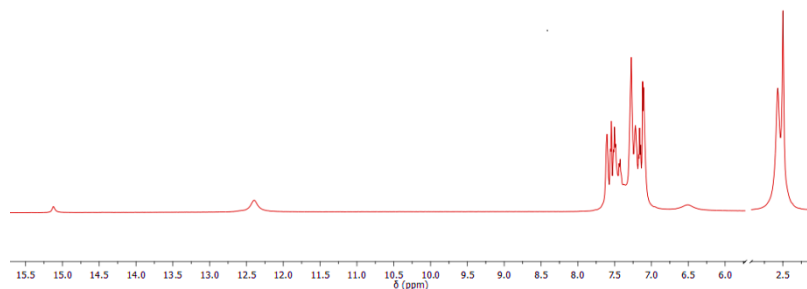
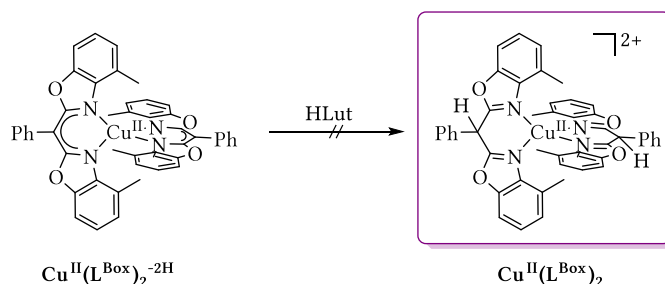


Abbildung 9.46: ^1H -NMR-Spektrum nach der direkten Umsetzung zur $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ in $\text{THF}-d_8$ bei RT.

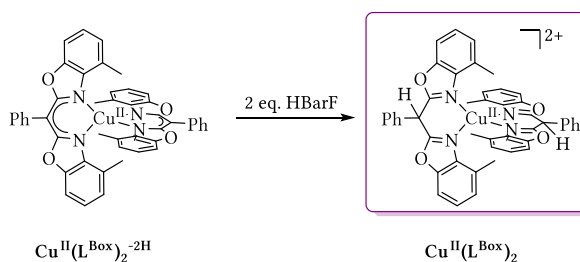
Im Anschluss wurde versucht die protonierte $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ -Spezies ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ herzustellen. Hierzu wurde der Cu^{II} -Komplex mit zwei Äquivalenten HLut in THF-Lösung bei RT

(Schema 9.24) umgesetzt. Es konnte keine farbliche Veränderung der Lösung und auch keine Veränderung der Signale von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Selbst die weitere Zugabe der Säure hatte keinerlei Einfluss auf die Reaktion.



Schema 9.24: Protonierung der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ Spezies mit HLut.

Höchstwahrscheinlich ist HLut eine zu schwache Säure ($\text{pK}_a \sim 6$) sodass bei der Umsetzung mit dem Cu^{II} -Komplex keine Protonierung erfolgte. Aufgrund dessen wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten HBarF (Schema 9.25) wiederholt. Unmittelbar nach Zugabe der Säure in die THF-Reaktionslösung verfärbte sich die ursprüngliche rote Lösung zu violett.



Schema 9.25: Synthese der protonierten Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$.

Die erfolgreiche Protonierung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ konnte mittels paramagnetischer ^1H -NMR-Spektroskopie bei 328 K bestätigt werden. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung ist eine allgemeine Verbreiterung des Spektrums mit stärker ins Hoch- bzw. Tieffeld verschobenen Resonanzen zu beobachten. Dabei konnten die meisten Signale des ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 9.47) eindeutig zugeordnet werden, mit Hilfe eines Titrationsexperimentes. Die Titration wird in folgenden Abschnitten genauer beschrieben.

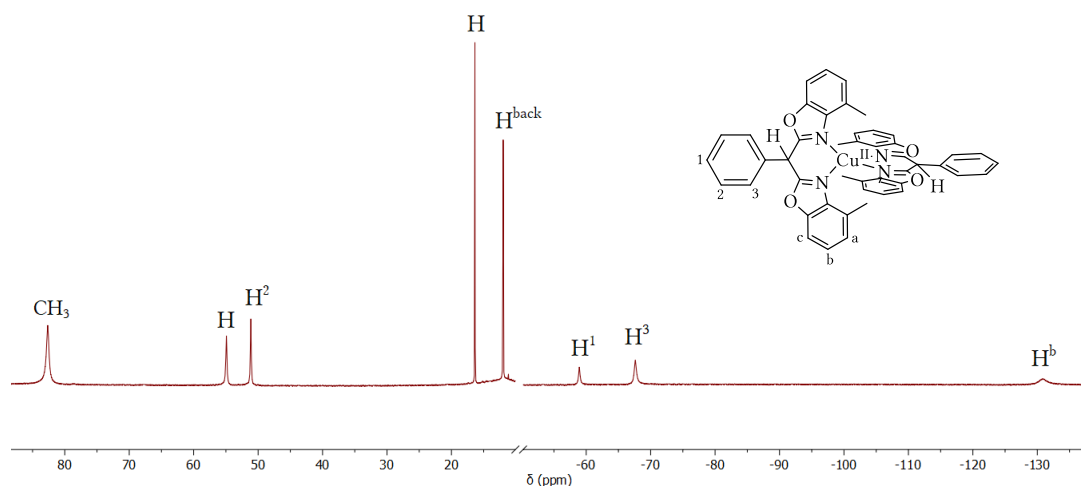


Abbildung 9.47: Paramagnetisches ^1H NMR-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ in $\text{THF-}d_3$ bei 298 K (Zuordnung der Signale erfolgte durch ein Titrationsexperiment).

Wegen des weitaufgefächerten Bereichs der chemischen Verschiebungen und der starken Signalverbreiterung, konnten weder $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY noch $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -NOESY durchgeführt werden. Darüber hinaus wurde die NMR-spektroskopische Aufklärung des Komplexes durch die Zersetzung des Komplexes bei 328 K, welche sich anhand der Entfärbung der Lösung offenbarte, erschwert. Die Zersetzung der Verbindung sorgte dafür, dass die Signale vollkommen verschwanden. Um die Zersetzung des Komplexes zu verlangsamen, wurden ^1H -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 9.48) zwischen 238 K und 328 K aufgenommen. Hierbei wurde wie bei der Ausgangsverbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}^+$ eine besonders stark ausgeprägte chemische Verschiebung der Methylgruppen und der H_b -Protonen (*meta*-O) detektiert (Kapitel 9.8). CH_3

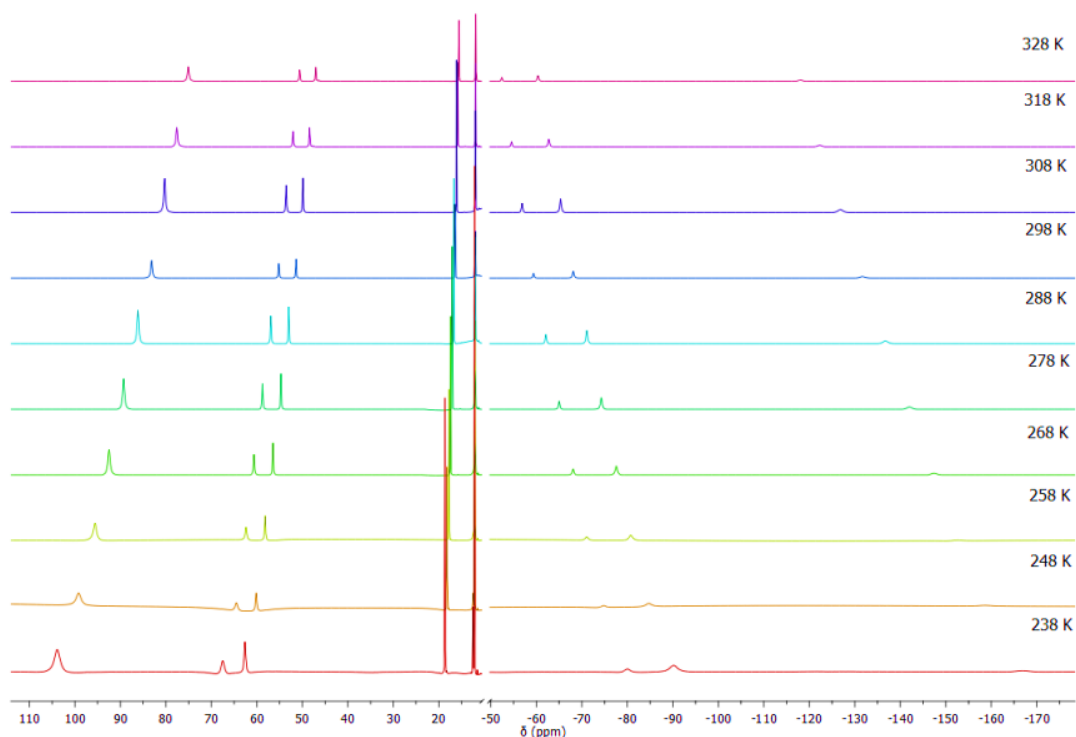


Abbildung 9.48: ^1H -NMR-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ in $\text{THF-}d_8$ bei verschiedenen Temperaturen.

Der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Komplex ist sehr temperaturempfindlich im Gegensatz zu dem Ausgangskomplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$. Bei der ^1H -NMR-Messung von 328 K über ca. 1 h erfolgte die Zersetzung des paramagnetischen Komplexes und dabei entfärbte sich die Lösung.

Durch die Auftragung der chemischen Verschiebung δ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ konnte die lineare Abhängigkeit und somit die Einhaltung des Curie Gesetzes bestätigt werden. (Abbildung 9.49), wie auch bei der Ausgangsverbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ (Kapitel 9.8).

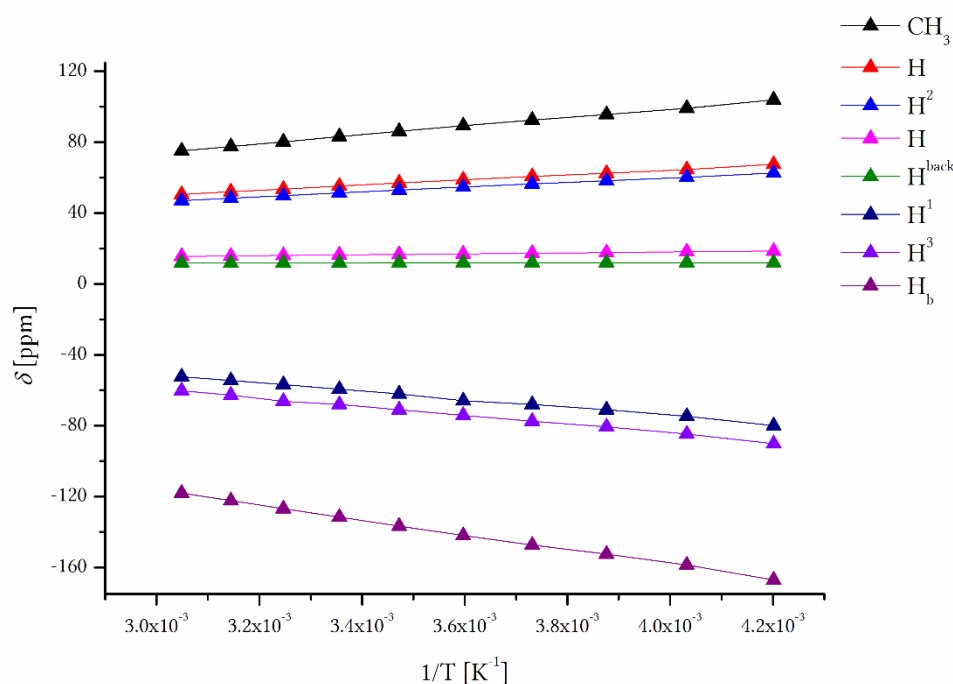


Abbildung 9.49: Curie Plot von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$.

Titration mit HBArF

In den nächsten Abschnitten wird der Verlauf der Titration des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}^+$ mit unterschiedlichen Äquivalenten der starken Säure HBArF diskutiert (Abbildung 9.51).

0 eq.: Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}^+$ lag vor und zeigte charakteristische Signale im ^1H -NMR-Spektrum. (Abbildung 9.51).

0.5 eq.: Bei der Zugabe von 0.5 eq. HBArF erfolgte deutliche Verschiebung der Protonen H^1 , H^3 und H^b ins Hochfeld (Abbildung 9.51). Hierbei fällt auf, dass das Signal des Protons H_b an Intensität verliert und zunehmend verbreitert wird. Weiterhin erfolgt die Bildung einer diamagnetischen Spezies ($\delta = 2.51$, $\delta = 6.73$, $\delta = 7.22\text{--}7.41$ ppm), welche im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet wurde (Abbildung 9.50). Die neu entstandene Verbindung besitzt eine ähnliche chemische Verschiebung wie der freie Ligand L^{Box} . Hierbei wird jedoch bei genauerer Betrachtung ersichtlich, dass eine diamagnetische Spezies entsteht, dessen Kopplungsmuster der Ph- bzw. Ar-Gruppen ($\delta_{\text{Me}} = 2.41$ ppm, $\delta_{\text{Hback}} = 6.23$ ppm, $\delta_{\text{Ar-Ph}} = 7.07\text{--}7.66$ ppm), nicht mit dem neutralen Liganden übereinstimmt. Die Signale bei der chemischen Verschiebung von 7.56 und 7.79 ppm konnten dem $[\text{BArF}]^-$ zugeordnet werden.

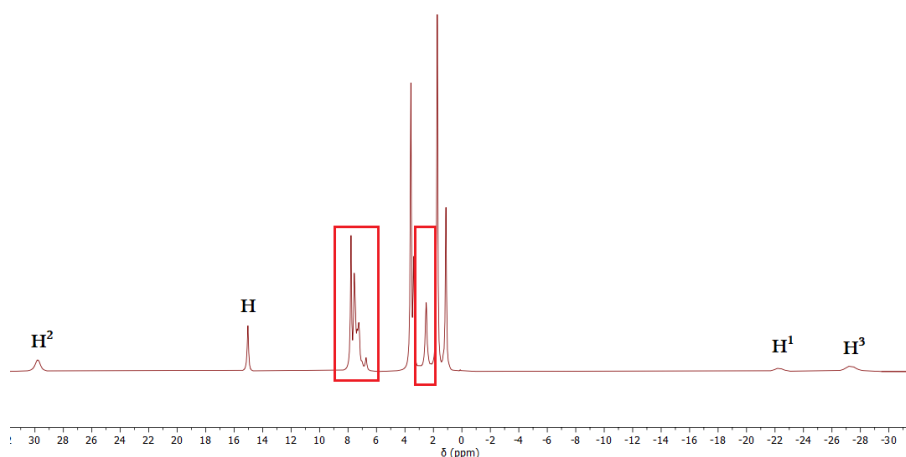
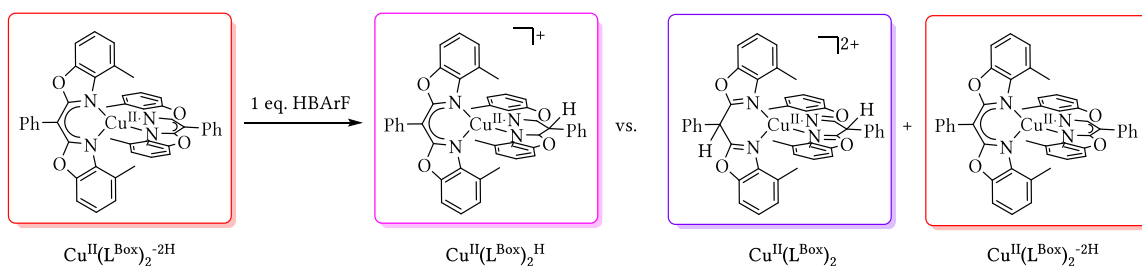


Abbildung 9.50: Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektrum der Umsetzung von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}^+$ mit 0.5 eq. HBArF.

1.0 eq.: Bei der Umsetzung des deprotonierten Cu^{II} -Komplexes mit 1.0 eq. HBArF wird vermutet, dass es sich bei der Reaktion entweder zur einseitigen Protonierung kommt oder es liegen zwei Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}^+$ und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ nebeneinander vor (Schema 9.26). Des Weiteren wird erwartet, dass bei der zweifach protonierten Cu^{II} -Spezies zwei Signale für die Me-Gruppen entstehen. Dies basiert auf der Reduzierung der Symmetrie und geht mit einer unterschiedlichen chemischen Umgebung der Protonen einher.



Schema 9.26: Mögliche Komplexe nach der Protonierungsreaktion mit 1 eq. HBARF.

Bei der Zugabe von 1 eq. HBARF erfolgte eine weitere Verschiebung der Signale sowohl ins Tief- als auch ins Hochfeld. Das Proton H_b weist eine chemische Verschiebung von -87.87 ppm auf und ist somit im Vergleich zur Ausgangsverbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ sehr stark ins Hochfeld verschoben (Abbildung 9.51). Des Weiteren sind wie bei der deprotonierten Cu^{II} -Spezies sieben Signale vorhanden. Das erwartete Signal des Protons am Rückgrat wurde nicht erfasst. Außerdem nimmt die Intensität der Signale sowie die Anzahl der Protonen der diamagnetischen Verbindung und des $[\text{BARF}]^-$ zu. Hierbei ist von einer bevorzugten Protonierung der diamagnetischen Spezies (Abbildung 20.3) auszugehen.

1.5 eq.: Bei der Zugabe von 1.5 eq HBARF erfolgt die Verschiebung und Verbreiterung aller sieben Signale ins Tief- sowie Hochfeld. Weiterhin entsteht ein neues Signal bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 11.98$ ppm, welches möglicherweise dem Proton, das sich am Rückgrat des Ligandengerüsts befindet, zugeordnet werden kann. Auffällig ins Hochfeld verschoben ist das Proton H_b , welches bei einer chemischen Verschiebung von -131.61 ppm detektiert wird. Die Intensität der diamagnetischen Verbindung nimmt gleichzeitig zu.

2.0 eq.: Nach der Zugabe von 2 eq. HBARF erfolgt nur eine minimale Veränderung der chemischen Verschiebung der Resonanzsignale.

Es scheint als wäre nach der Zugabe von 1.5 eq. HBARF eine vollständige Deprotonierung der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ Spezies erfolgt. Des Weiteren wird vermutet, dass sich nicht nur die protonierte Cu^{II} -Spezies bildet, sondern auch weitere Verbindungen entstehen, die nicht identifiziert werden konnten. Die Signale dieser Verbindung sind im ^1H NMR Spektrum im Bereich von 0–10 ppm (Abbildung 20.3) zu finden. Es wurde zunächst vermutet, dass es sich hierbei um den freien Liganden handelt. Diesem wären Signale für die Methylgruppe ($\delta = 2.41$ ppm), das Proton am Rückgrat ($\delta = 6.62$ ppm) und die Protonen am Aryl- sowie Phenylring ($\delta = 7.22$ – 7.41 ppm) zu zuordnen. Bei genauerer Betrachtung stimmen die chemische Verschiebung ($\delta_{\text{Me}} = 2.41$ ppm, $\delta_{\text{Hback}} = 6.23$ ppm, $\delta_{\text{Ar-Ph}} = 7.07$ – 7.66 ppm) nicht mit dem L^{Box} überein.

Zusammenfassend führt die Titration mit der starken Säure HBARF nicht nur zur Protonierung des Cu^{II} -Komplexes, sondern begünstigt auch die Entstehung des diamagnetischen Produkts. Durch den schnellen Protonenaustausch auf der NMR-Zeitskala ergibt sich nur ein Signal für die Me-Gruppe, obwohl durch die niedrigere Symmetrie zwei unterschiedliche Singulets entstehen sollten. Durch eine tiefere Temperatur kann der schnelle Wechsel der Protonen am Rückgrat verlangsamt werden, wie es bei der verwandten reduzierten Cu^{I} -Verbindung $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ (Kapitel 9.13) der Fall war. Leider besitzt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$

paramagnetische Eigenschaften, wodurch eine starke Verbreiterung und Verschiebung der Signale erfolgt, was die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums erschwert.

Selbst nach mehreren Kristallisationsversuchen war es nicht möglich die Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ zu kristallisieren. Dies ist mitunter der hohen Reaktivität des Komplexes geschuldet, welche zur Folge hat, dass $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ nur bei tiefen Temperaturen (233 K) gelagert werden kann und die Kristallisationsbedingungen dadurch einschränkt.

In der Tabelle 9.12 sind die Resonanzen der beiden Kupferverbindungen (deprotoniert vs. protoniert) gegenübergestellt. Beim Vergleich der beiden Spektren fällt auf, dass die Signale teilweise bis zu $\delta \sim 100$ ppm (H_b , H^3) und im Mittel ca.40-50 ppm voneinander abweichen.

Tabelle 9.12: Vergleich der chemischen Verschiebung in ppm des deprotonierten und protonierten Kupfer(II)-Komplexes bei 298 K.

	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$	0.5 eq	1.0 eq.	1.5 eq	2 eq.
CH_3	32.78	50.76	61.87	82.52	82.64
H	29.84	37.53	42.25	54.84	54.92
H^2	15.61	29.81	38.54	51.07	51.13
H	14.28	15.03	15.49	16.35	16.36
H^1	-1.64	-22.27	-35.05	-58.79	-58.92
H^3	-4.62	-27.33	-41.38	-67.46	-67.71
H_b	-28.04	-65.04	-87.87	-130.61	-130.90
H^{back}				11.97	11.97

Nichtsdestotrotz wurde die $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ mit der Base DBU titriert, um wieder die Ausgangsverbindung zu $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ zu generieren. Dies wird im nächsten Abschnitt genauer diskutiert. δ (ppm)

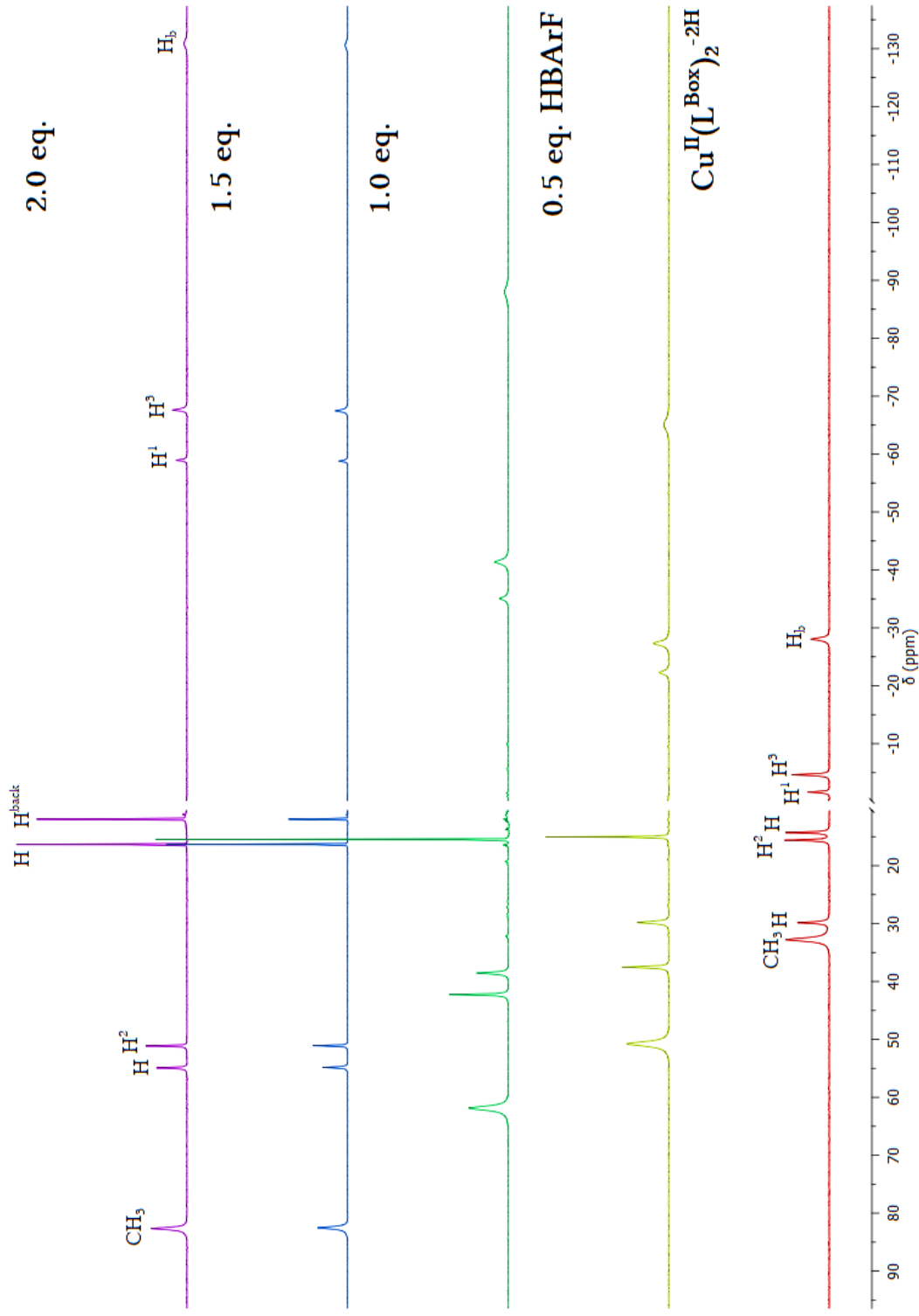


Abbildung 9.51: Titrationsreaktion der deprotonierten Kupfer(II)-Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ mit unterschiedlichen Äquivalenten von HBArF .

Rücktitration des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ mit DBU

Um zu zeigen, dass die Reversibilität der Protonierungsreaktion gegeben ist, wurde die protonierte Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ mit unterschiedlichen Äquivalenten der Base DBU umgesetzt (Abbildung 9.47). Nach 0.5 eq DBU erfolgt keine sichtbare Veränderung im paramagnetischen Bereich, erst nach 0.8 eq. wird geringe Verschiebung der Resonanzen ins Tief- sowie auch Hochfeld beobachtet. Die Intensität als auch das Integralverhältnis des Protons am Rückgrat des Ligandengerüsts nehmen ab. Bei 1.0 eq. DBU erfolgt eine weitere Verschiebung der Resonanzen und das Verschwinden des Protons am Rückgrat. Bei 1.2 eq. verschieben sich die Signale erneut. Dabei können weitere Resonanzen beobachtet werden, die eine sehr geringe Intensität aufweisen und nicht zugeordnet werden können. Die vollständige Umsetzung zur deprotonierten Kupfer(II)-Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ erfolgt schließlich nach der Titration von 1.5 eq. Base.

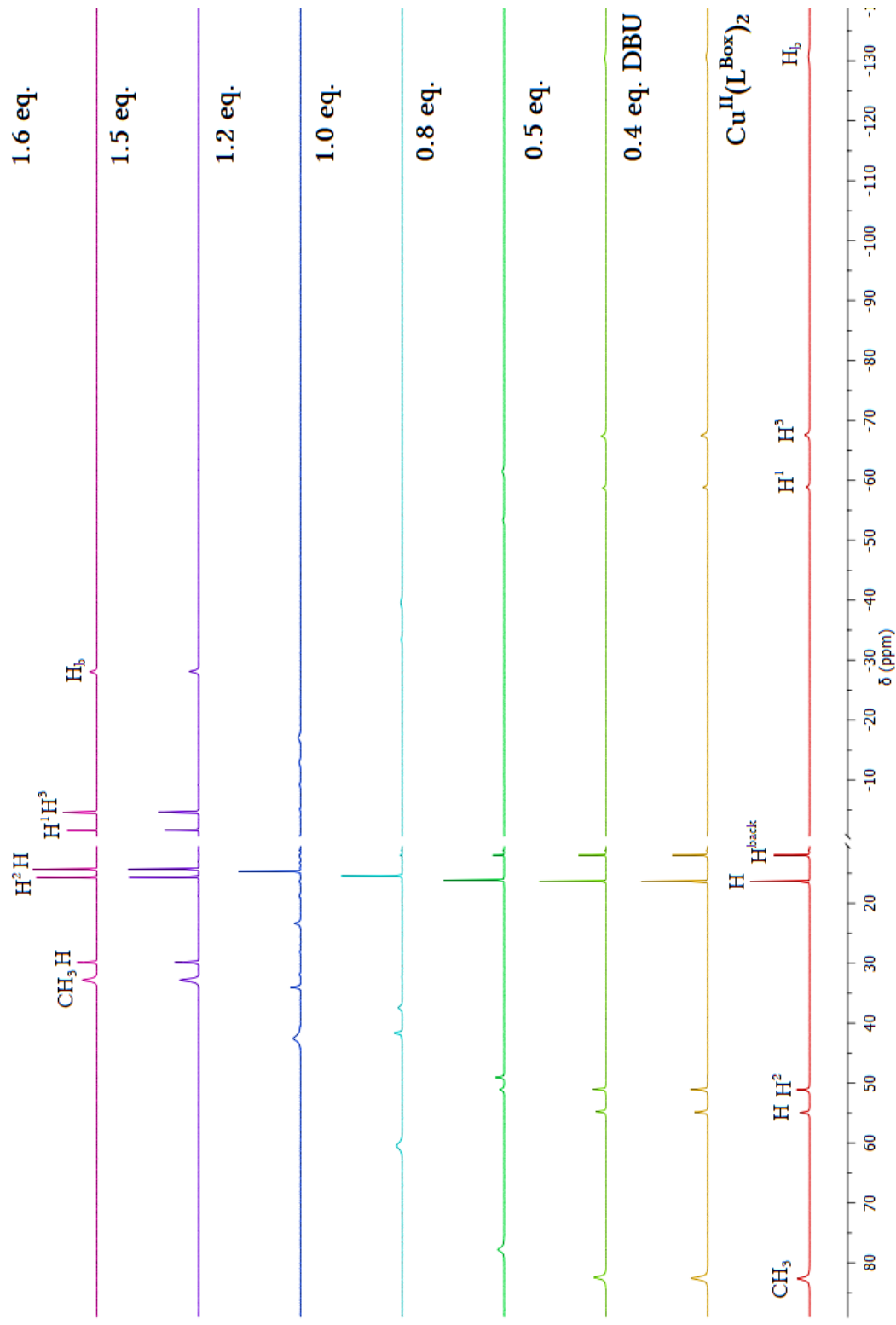


Abbildung 9.52: Titrationsreaktion der protonierten Kupfer(II)-Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ mit unterschiedlichen Äquivalenten von DBU.

UV-vis-Experiment: Protonierung

Um die Protonierung des homoleptischen Kupfer(II)-Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}^+$ zu belegen, wurde diese mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie analysiert. Dazu wurde das Spektrum des Ausgangskomplexes ($c = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) aufgenommen, welches dabei die bereits erwähnten charakteristischen Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ ($\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang) und $\lambda_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$ ($d\text{-}d$ -Übergang) besitzt.

Zur vollständigen Protonierung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}^+$ wären theoretisch zwei Äquivalente HBarF notwendig. Im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment wurde der Komplex bereits nach der Zugabe von 1.5 eq. Säure vollkommen protoniert. Dies ist womöglich auf die Entstehung mehrerer diamagnetischer Spezies neben dem gewünschten paramagnetischen Zielprodukt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ zurückzuführen.

Die UV-vis verfolgte Protonierung ist in der Abbildung 9.53 dargestellt. Nach der Zugabe von 1.6 eq. HBarF verschwindet die Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$, gleichzeitig nimmt die Intensität des ligandenzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ - ($\lambda_{\text{max}} = 391 \text{ nm}$) und metallzentrierten $d\text{-}d$ -Übergangs ($\lambda_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$) ab. Mit der Abnahme dieser Absorptionsbanden entstanden neue Banden bei einer Wellenlänge von 589 und 747 nm, ähnlich der Oxidation, die in Kapitel 9.11 beschrieben wurde. Zur besseren Übersicht ist im nachfolgenden Abschnitt das Verhalten der einzelnen Absorptionsbanden bei zunehmender Zugabe an HBarF aufgeführt:

325 nm: Die Intensität des Absorptionsmaximums nahm mit zunehmender Säurezugabe bis zum kompletten Verschwinden der Bande immer weiter ab.

391 nm: Bis zur Zugabe von einem Äquivalent HBarF ist eine kontinuierliche Verringerung des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs zu beobachten. Nachdem 1.2 eq. hinzugefügt worden waren, verschob sich das Absorptionsmaximum zu 380 nm. Bei der Zugabe von weiteren 0.2 eq. erfolgte eine minimale Verschiebung des ligandenzentrierten Übergangs zu höherer Energie, wobei sich die Intensität nicht veränderte. Nach 1.6 eq zugegebener Säure nahm die Intensität etwas ab. Bei einem Überschuss von 1.8 eq. der Säure, wurde eine Intensitätszunahme des Absorptionsmaximums beobachtet. Die vollständige Protonierung der Verbindung wurde nach der Zugabe von 2.0 eq. HBarF erreicht. Interessanterweise wurde in diesem Fall die gleiche Absorbanz wie nach der Zugabe von 1.0 eq. Säure gemessen. Es ist davon auszugehen, dass die Bildung mehrerer Produkte sowie die Änderung der Komplexgeometrie hierbei von Bedeutung sind.

589 und 742 nm: Bis zur Zugabe von 0.2 eq. HBarF wurden keinerlei Intensitätsveränderungen oder Verschiebung dieser Absorptionsbanden festgestellt. Erst nachdem 0.4 eq. Säure beigemischt worden waren, erfolgte eine Intensitätszunahme der Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 589$ und 742 nm. Sobald 1.8 eq. Säure in Lösung vorhanden waren, blieben die Intensitäten der beiden Banden unverändert.

1000 nm: Bei der Titration erfolgt die geringe Abnahme der Intensität des $d\text{-}d$ -Übergangs.

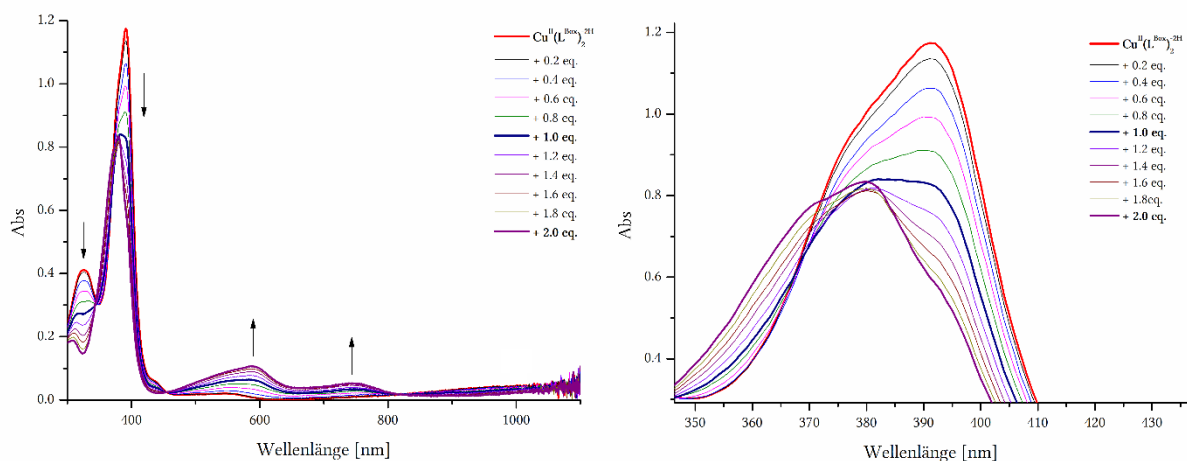
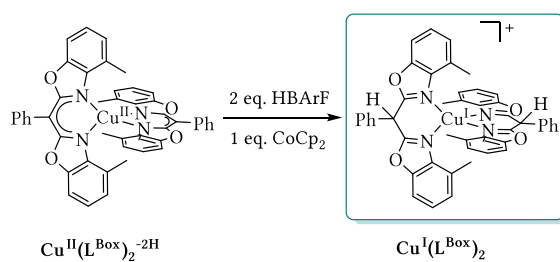


Abbildung 9.53: links: UV-vis Spektrum der Protonierung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt des Absorptionsmaximums bei $\lambda_{\text{max}} = 391 \text{ nm}$.

TD-DFT-Rechnungen könnten dazu beitragen, den gemessenen Absorptionen einzelne elektronische Übergänge zuzuordnen und damit die Protonierung sowie die Bildung etwaiger Nebenprodukte besser zu verstehen.

9.13 Synthese der reduzierten und protonierten Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$

Ausgehend vom $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ Komplex wurde durch die Protonierung mit zwei Äquivalenten HBARf zunächst die vollständig protonierte $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ -Spezies synthetisiert und diese anschließend mit einem Äquivalent Cobaltocen weiter zu $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ umgesetzt (Schema 9.27). Nach der Zugabe des Cobaltocens wurde eine grüne Verfärbung der Lösung wahrgenommen. Die Reaktion wurde in THF bei RT durchgeführt.



Schema 9.27: Synthese des protonierten $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$.

Die Bildung des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ wurde mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei konnten die Signale mittels ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^1H -NOESY, ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC Spektroskopie zugeordnet werden.

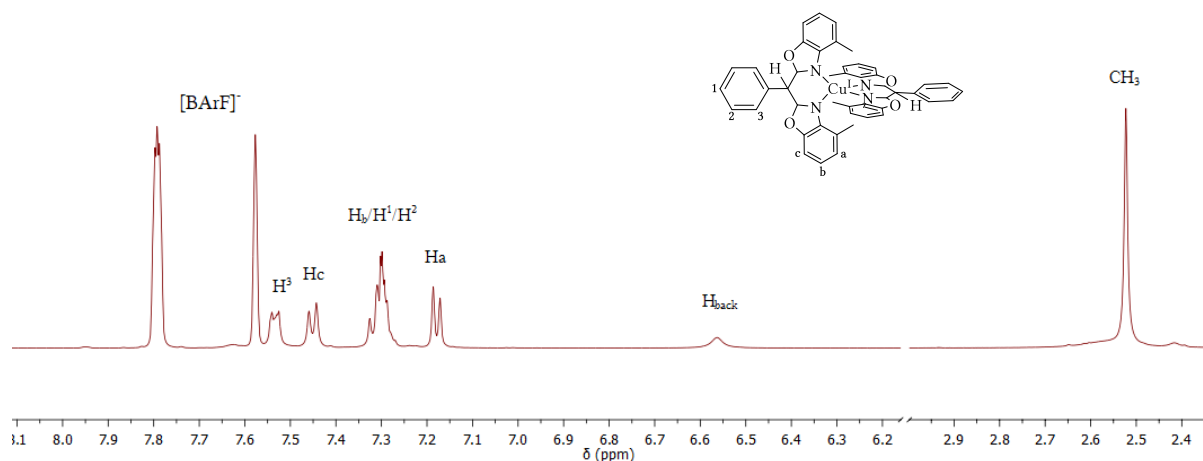


Abbildung 9.54: ^1H NMR Spektrum des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ in $\text{THF-}d_8$ bei RT.

Zur besseren Übersicht sind die chemischen Verschiebungen der hergestellten Cu^{I} -Komplexe in Tabelle 9.13 gegenübergestellt. Besonders auffällig sind die Protonen an den Bis(benzoxazolyl)systemen des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Komplexes, welche im Vergleich zur zweifach deprotonierten Spezies erheblich ins Tieffeld verschoben sind.

Tabelle 9.13: Chemische Verschiebung [ppm] des L^{Box} -Liganden sowie der verschiedenen Cu^{I} -Komplexe in $\text{THF-}d_8$.

	L^{Box}	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$
H^1	7.34	7.13	7.33	7.30
H^2	7.34	7.31	7.33	7.30
H^3	7.63	7.53	7.68	7.53
H^{back}	6.23	-	6.47	6.56
H_c	7.34	6.80	7.43	7.45
H_b	7.21	6.55	7.33	7.30
H_a	7.11	6.55	7.25	7.18
Me	2.53	2.45	2.94	2.52

Durch die niedrige Komplexsymmetrie sollten die Methylgruppen zwei Singulets ergeben. Das Spektrum bei RT zeigt jedoch nur ein Signal, höchstwahrscheinlich wegen des schnellen Austausches auf der NMR-Zeitskala. Bei der Tieftemperaturmessung (203 K) wurde ersichtlich (Abbildung 9.55), dass das Signal des Protons am Rückgrat ($\delta = 6.79$ ppm) deutlich ins Tieffeld zu den Resonanzen der Aryl- und Phenylprotonen verschoben wurde (grüner Stern $\delta = 7.70$ ppm). Die Methylgruppen zeigen nun zwei Resonanzen bei der chemischen Verschiebung von $\delta = 2.59$ und 2.36 ppm. Durch den schnellen Austausch der Protonen auf der NMR-Zeitskala, ist nur ein Signal für die Methylgruppe bei RT zu beobachten, deshalb wird es durch die niedrigere Temperatur von 203 K der Austausch verlangsamt und die erwarteten zwei Resonanzen ersichtlich.

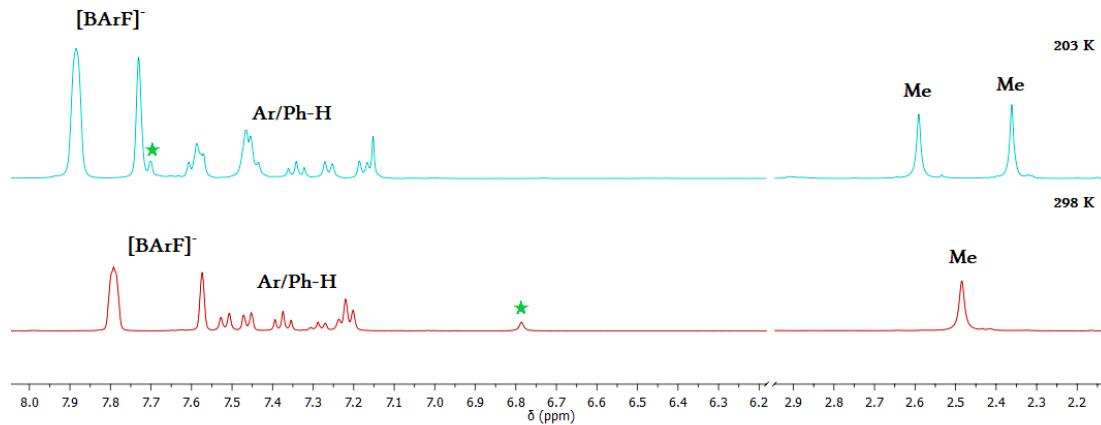


Abbildung 9.55: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ bei 203 K und 298 K in $\text{THF-}d_8$ (★ Proton am Rückgrat (H^{back})).

^1H -DOSY

In der Abbildung 9.56 ist das ^1H -DOSY-NMR-Spektrum der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ dargestellt. Wie aus dem Spektrum ersichtlich wird, ist neben dem gewünschten Zielprodukt weiterhin Cobaltocen, THF, und Et_2O und $[\text{BArF}]^-$, vorhanden.

Ein wichtiges Indiz für die erfolgreiche Komplexsynthese besteht darin, dass das Signal des vermeintlich am Rückgrat gebunden Proton den gleichen Diffusionskoeffizienten aufweist wie die übrigen Protonen des Komplexes.

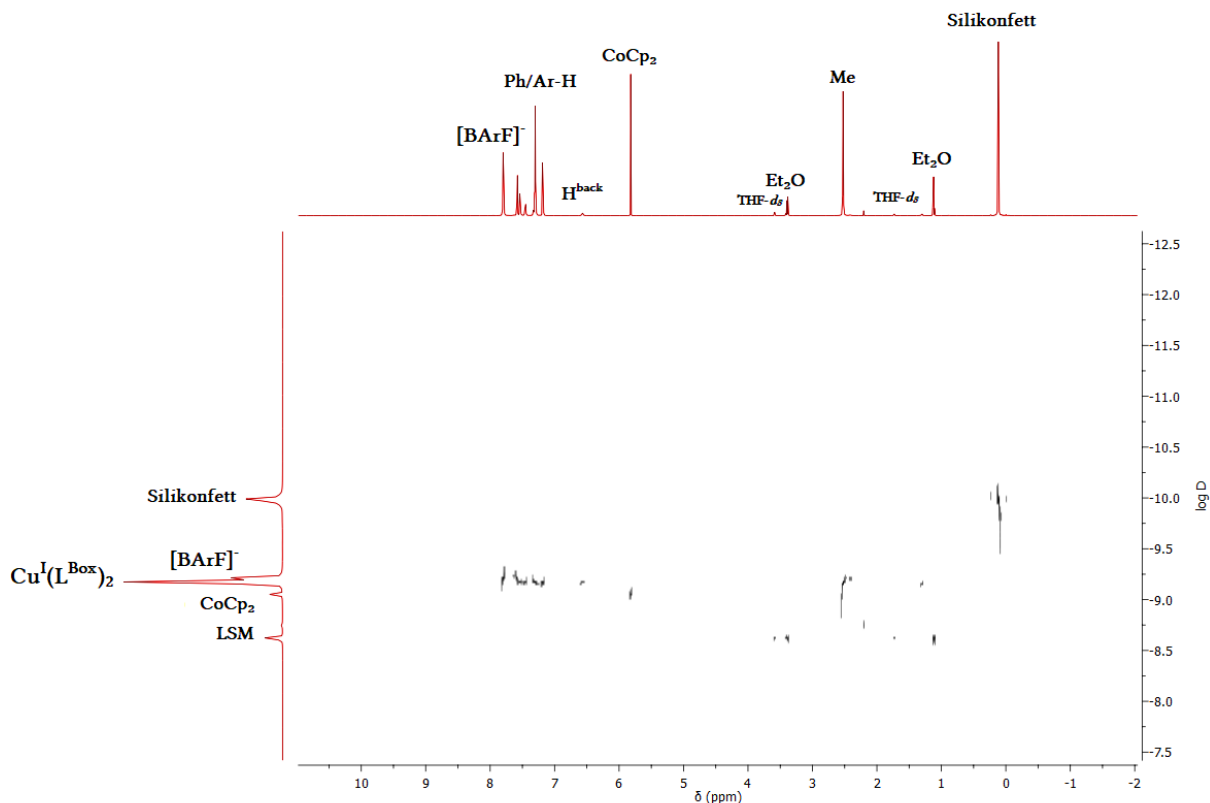


Abbildung 9.56: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ in $\text{THF-}d_8$ bei RT.

In Tabelle 9.14 sind die aus den ^1H -DOSY-NMR-Experimenten abgeleiteten Parameter des Liganden L^{Box} sowie Cu^{I} -Verbindungen gegenübergestellt.

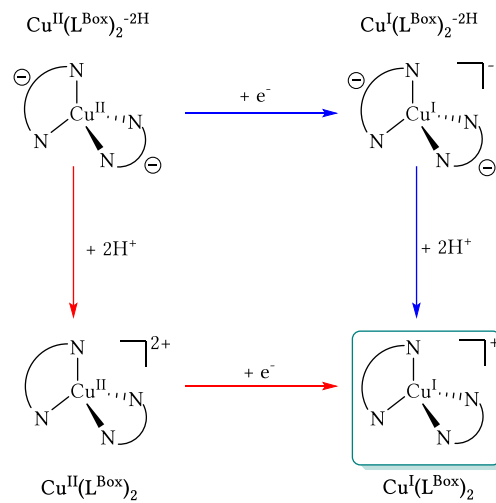
Der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Komplex ist einfach positiv geladen und dessen Diffusionskoeffizient beträgt $6.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, der daraus resultierte hydrodynamische Radius ist 6.92 \AA . Im Vergleich zu dem gleich geladenen heteroleptischen Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ ($D = 7.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) scheint der homoleptische Komplex ein größeres Volumen zu besitzen. Ein Grund dafür könnte sein, dass zwei Liganden an das Kupferzentrum koordinieren. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass das Gegenanion $[\text{BArF}]^-$ ($D = 6.34 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) mit dem Cu^{I} -Komplex aggregiert. Dabei sollte insbesondere der sterische Anspruch bei großen borhaltigen Gegenionen abnehmen.^[214] Um weitere Informationen über eine mögliche Ionenpaarung zu erhalten, sollten in zukünftigen Arbeiten ^{19}F -DOSY-Experimente von Cu^{I} -Komplex und freiem $[\text{BArF}]^-$ durchgeführt und dabei die Diffusionskoeffizienten verglichen werden.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ ist ein negativ geladener Komplex und weist größeren hydrodynamischen Radius im Vergleich zu anderen Cu-Komplexen auf. Dies könnte daran liegen, dass die Cu^{I} -Spezies als solventsepariertes Ionenpaar vorliegt und somit eine vergrößerte Solvathülle zeigt, was sich in einem kleineren Diffusionskoeffizienten widerspiegelt.

Tabelle 9.14: Die durch ^1H -DOSY-NMR-Experimente bestimmten Diffusionskoeffizient und hydrodynamische Radien des Liganden L^{Box} und verschiedener Cu-Komplexe.

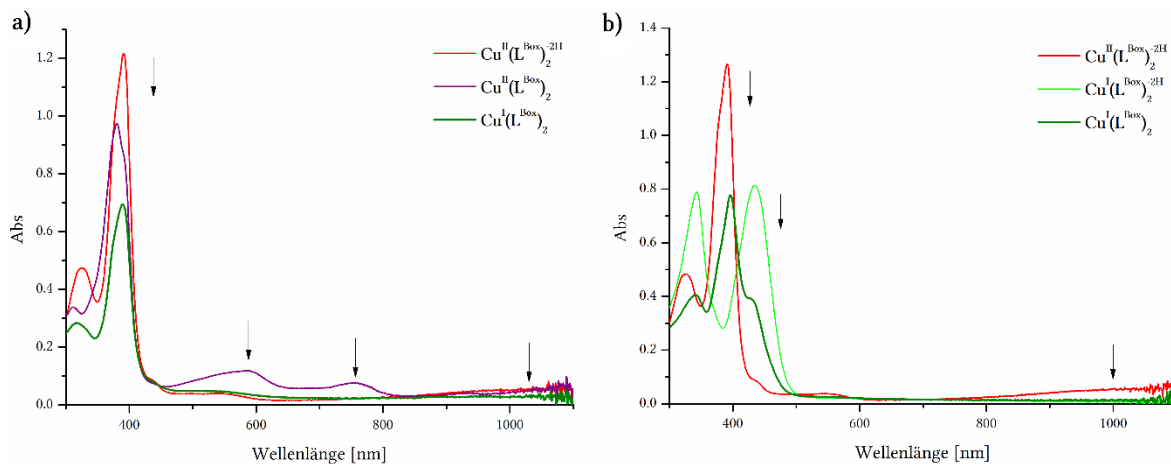
	$D [\text{m}^2/\text{s}]$	$r_{\text{H}} [\text{\AA}]$
L^{Box}	$9.08 \cdot 10^{-10}$	5.27
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$	$7.74 \cdot 10^{-10}$	6.19
$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$	$6.92 \cdot 10^{-10}$	6.92
$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$	$5.64 \cdot 10^{-10}$	8.50

Des Weiteren wurde die Synthese des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ mittels UV-vis-Spektroskopie analysiert. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten (Schema 9.28) den gewünschten Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ synthetisieren.



Schema 9.28: Reaktionspfade zur Synthese der protonierten reduzierten Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$, \rightarrow Reaktionspfad I
 \rightarrow Reaktionspfad II.

Die erste Möglichkeit besteht darin den zweifach deprotonierten Cu^{II} -Komplex zunächst mit zwei Äquivalenten HBARF zu protonieren und anschließend mit Cobaltocen zu reduzieren. Alternativ kann der Cu^{II} -Komplex zunächst reduziert werden, um daraufhin protoniert zu werden (Abbildung 9.57).



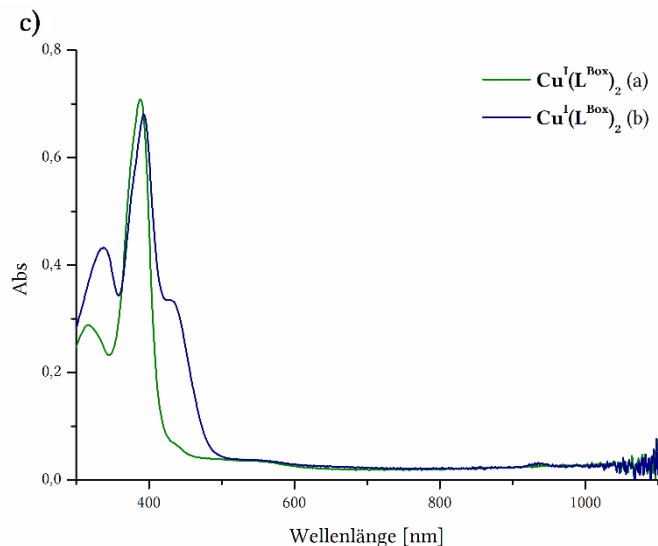


Abbildung 9.57: UV-vis-Spektren des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ nach unterschiedlichen Syntheserouten **a)** Protonierung und Reduktion; **b)** Reduktion und Protonierung; **c)** Vergleichsspektrum der beiden $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ Spezies.

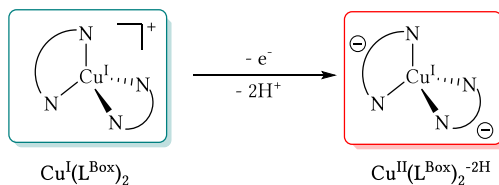
Zuerst wurde $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}^+$ in THF ($c = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) vorgelegt und ein Spektrum aufgenommen. Es konnten die spezifischen Absorptionsmaxima des $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs bei $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ ($\epsilon = 69941 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und $d\text{-}d$ -Übergangs bei $\lambda_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3870 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) beobachten werden. Im Anschluss wurde die Komplexlösung mit zwei Äquivalenten HBARF umgesetzt (Reaktion **a**) und dadurch die protonierte Kupfer(II)-Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ generiert. Während dieser Reaktion wurden die komplextypischen Absorptionsmaxima bei einer Wellenlänge von 585 nm und 759 nm gemessen, wobei sich die Intensität des ligandenzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs verringerte. Daraufhin wurde zu der Lösung ein Äquivalent CoCp₂ titriert, wodurch sich die protonierte Kupfer(I)-Spezies bildete. Durch die Reduktion und die Entstehung der Cu^{I} -Spezies wurde eine Intensitätsabnahme des Absorptionsmaximums bei $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ und das Verschwinden des $d\text{-}d$ -Übergangs bei $\lambda_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$ beobachtet.

Bei umgekehrter Titrationsreihenfolge (Reaktion **b**) wurde nach der Zugabe des Cobaltocens die reduzierte $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}^+$ -Spezies generiert, welche zwei charakteristische Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 343$ und 435 nm hat, die auf einen MLCT-Übergang zurückgehen und der metallzentrierte $d\text{-}d$ -Übergang aufgrund des d^0 -Zustandes verschwindet. Nach der Zugabe von zwei Äquivalenten HBARF entstand die charakteristische Absorptionsbande bei 390 nm , die durch einen ligandenzentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang hervorgerufen wird.

Ein Vergleich der beiden UV-vis Spektren zeigt (Abbildung 9.57, **c**)), dass bei der zweiten Titrationsabfolge weiterhin die deprotonierte Cu^{I} -Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}^+$ vorliegt. Wahrscheinlich erfolgte bei der Reaktion **b**) keine vollständige Umsetzung zum gewünschten Cu^{I} -Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ und es entstehen weitere Neben- bzw. Zersetzungsprodukte.

Reaktivität mit TEMPO

Es wurde gezeigt, dass $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ reversibel reduziert und oxidiert als auch protoniert und deprotoniert werden kann. In vielen Redox-Reaktionen findet gleichzeitig ein gekoppelter Protonentransfer statt. Ist dies der Fall, wird diese Reaktion allgemein als PCET-Prozess (*proton coupled electron transfer*) bezeichnet.^[232]



Schema 9.29: Einelektron sowie Zwei-Protonentransfer des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$.

Hierbei werden jeweils ein Proton und ein Elektron übertragen. Um den reduzierten und protonierten $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ -Komplex in $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ umzuwandeln und damit diese Reaktion abläuft sollen gleichzeitig zwei Protonen und ein Elektron abstrahiert werden (Schema 9.29). Demzufolge wurden zwei Äquivalente TEMPO eingesetzt.

Die Reaktionslösung färbt sich ungefähr 30 min nach der Zugabe des Reagenzes rot. Diese Verfärbung deutete auf die Entstehung des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ hin. Die Synthese des erwarteten Zielprodukts wurde anschließend mittels ^1H -NMR- und UV-vis-Spektroskopie bestätigt. Das ^1H -NMR-Spektrum umfasst die bereits in Kapitel 9.8 zugeordneten sieben paramagnetischen Signale (Abbildung 9.58).

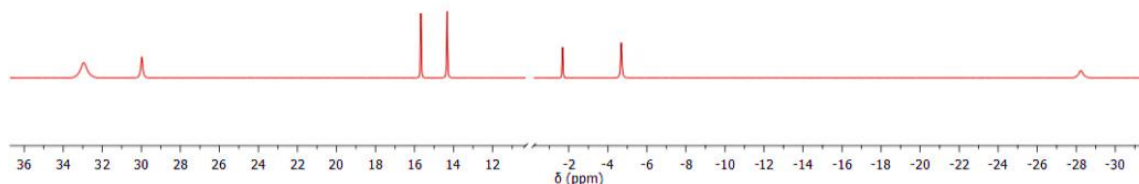


Abbildung 9.58: ^1H -NMR-Spektrum der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ umgesetzt mit 2 eq. TEMPO.

Daraufhin wurde ein Teil der NMR-Lösung verdünnt und für eine UV-vis-Messung verwendet. Dabei wurden die erwarteten Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$ für den ligandenzentrierten $\pi-\pi^*$ -Übergang und $\lambda_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$ für den $d-d$ -Übergang (Abbildung 9.59) gemessen.

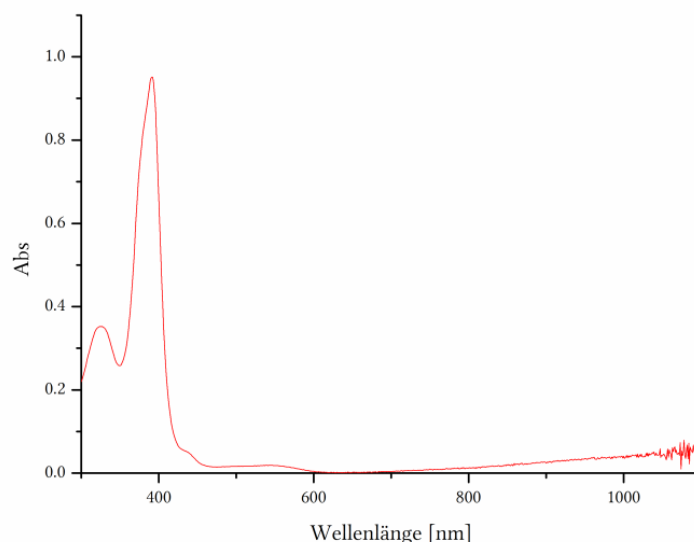
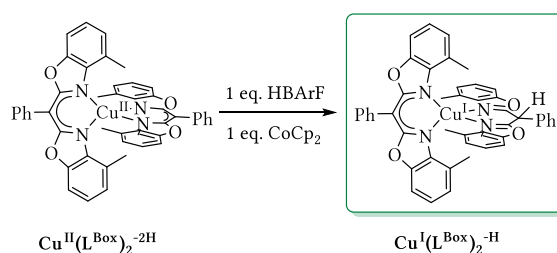


Abbildung 9.59: UV-vis-Spektrum nach der Umsetzung mit TEMPO.

9.14 Reduzierte und monodeprotonierte Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$

Für einen einzelnen PCET-Prozess, in dem lediglich ein Elektron- und ein Protonen transferiert werden, sollte die monoprotonierte und reduzierte $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$ Verbindung synthetisiert werden (Schema 9.30).



Schema 9.30: Synthese der monodeprotonierten Kupfer(I)-Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$

Hierzu wurde $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ mit einem Äquivalent HBArF in THF protoniert und darauf mit einem Äquivalent CoCp_2 reduziert. Während der Protonierung veränderte sich die Farbe der Lösung von rot zu violett. Nach der Zugabe des Cobaltocens färbte sich die Reaktionslösung schließlich grün. Der Reaktionsverlauf wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft. Dabei wurde das NMR Spektrum bei 243 K aufgenommen, um einer Zersetzung der Verbindung entgegenzuwirken. Darüber hinaus wurde versucht die Verbindung mit unterschiedlichen NMR-Methoden wie ^{13}C - und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY zu analysieren. Aufgrund der verringerten Komplexsymmetrie von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$ und der damit einhergehenden Komplexität des ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 9.60), konnten besonders die sich überlagernden aromatischen Signale nicht eindeutig zugeordnet werden.

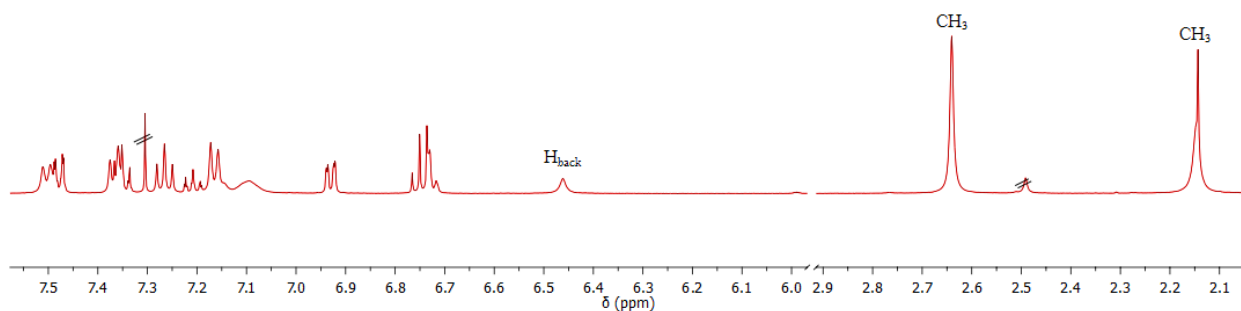


Abbildung 9.60: ^1H -NMR-Spektrum der monodeprotonierten und reduzierten Kupfer(I)-Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$.

Bei der monodeprotonierten reduzierten Kupfer(I)-Verbindung $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$ werden zwei Sets von Signalen erwartet, da die koordinierenden Liganden unterschiedliche chemische Verschiebung besitzen, durch die einseitige Koordination des Rückgratprotons. Dadurch reduziert das Molekül seine Symmetrie. Demzufolge sollten drei Signale für die Me-Gruppen entstehen im Verhältnis 2:1:1. Bei der ersten Me-Gruppe ($\delta = 2.14$ ppm) scheint eine Überlagerung der Signale stattzufinden. In weiteren Forschungsarbeiten sollten die Tieftemperaturexperimente durchgeführt werden, um die Prototropie des Protons am Rückgrat zu verlangsamen.

Die intermolekulare Symmetrieverringung des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$ ist auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen.

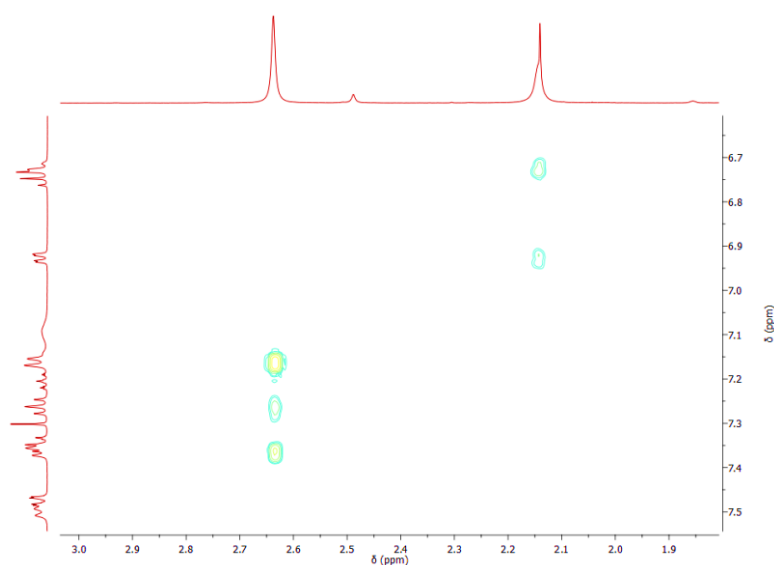
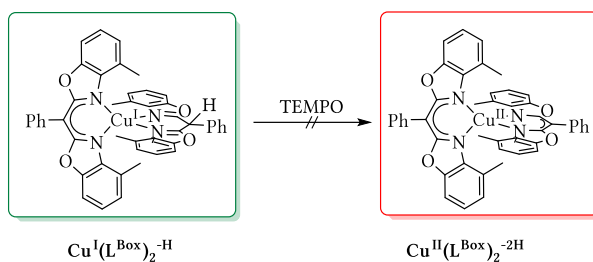


Abbildung 9.61: Ein Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-H}$.

Anhand des ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrums (Abbildung 9.61) wurde ersichtlich, welche Protonen H_a/H_b mit den Methylgruppen koppeln. Es war jedoch nicht möglich zu unterscheiden, welche Methylgruppe bzw. H_a/H_b Protonen dem protonierten bzw. deprotoniertem Ligandengerüst zugeordnet werden können.

Reaktivität mit Radikalen

Der monoprotonierte reduzierte Kupfer(I)-Komplex wurde mit einem Äquivalent TEMPO in THF bei RT umgesetzt (Schema 9.31). Nachdem TEMPO hinzugefügt worden war, färbte sich die Lösung leuchtend orange, wobei nach ungefähr nach einer Minute ein schwarzer Feststoff ausfiel. Leider konnten keine weiteren Informationen über das Produkt mittels spektroskopischer Methoden gewonnen werden. Es kann jedoch wegen der geringen Stabilität des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-\text{H}}$ und der reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit von einer Zersetzung der Verbindungen ausgegangen werden.



Schema 9.31: Umsetzung der monoprotonierte Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-\text{H}}$ mit TEMPO.

10 Zusammenfassung und Ausblick

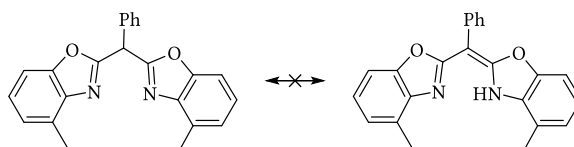
Im Rahmen dieser Arbeit konnten unterschiedliche bis(benzoxazolyl)basierte Kupfer(I/II)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden.

Ausgehend vom literaturbekannten HL^{Box} Ligand wurden zwei neuartige Kupfer(I)-Komplexe $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ und $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ synthetisiert und isoliert. Aufgrund der ähnlichen Polarität der beiden genannten Komplexe, scheiterten jegliche Versuche die Komplexe voneinander zu trennen. Durch die Bildung des homoleptischen Cu^{I} -Komplex in THF-Lösung war eine Koordination des Sauerstoff an das Kupferzentrum bei tiefen Temperaturen sowie die Synthese eines *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxydikupfer(II)-Komplexes nicht möglich. Die Reaktion der Lösung von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ und $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ mit Sauerstoff ergab das Kupplungsprodukt $(\text{Box})_2$, welches isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde.

Da eine Sauerstoffaktivierung mit diesem Ligandensystem nicht möglich war, wurde nach einem ähnlichen bis(benzoxazolyl)basierten Liganden gesucht, welcher bevorzugt heteroleptische Kupfer(I)-Komplex ausbildet.

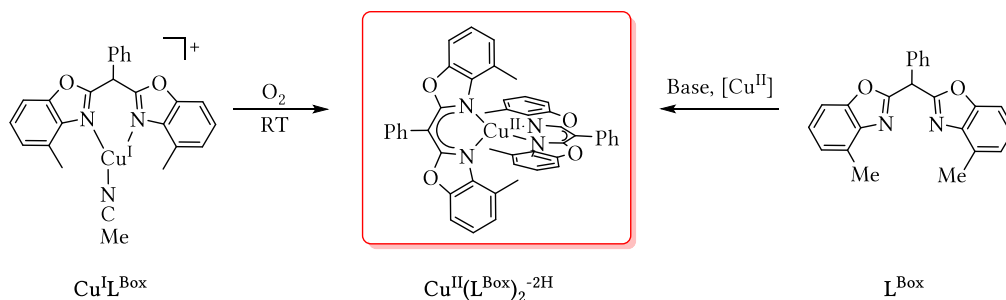
Hierzu wurde der neue Ligand L^{Box} mit einem methylierten Arylsystem, deren *ortho*-Stickstoffposition nahe an der Koordinationstasche des Liganden liegen, hergestellt, um die Entstehung eines homoleptischen Kupfer(I)-Komplexes zu verhindern.

Der Ligand wurde vollständig mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse, NMR-, UV-vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Des Weiteren wurde das elektrochemische Verhalten des deprotonierten Liganden $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})^{\text{H}}$ mittels Cyclovoltammetrie überprüft. Darüber hinaus wurde der Ligand L^{Box} auf eine eventuell vorhandene Imin-Enamin-Tautomerie mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen untersucht. Es konnte im Rahmen dieser Messungen jedoch nur die Diimin-Form beobachtet werden.



Schema 10.1: Erwartete Tautomerie des L^{Box} .

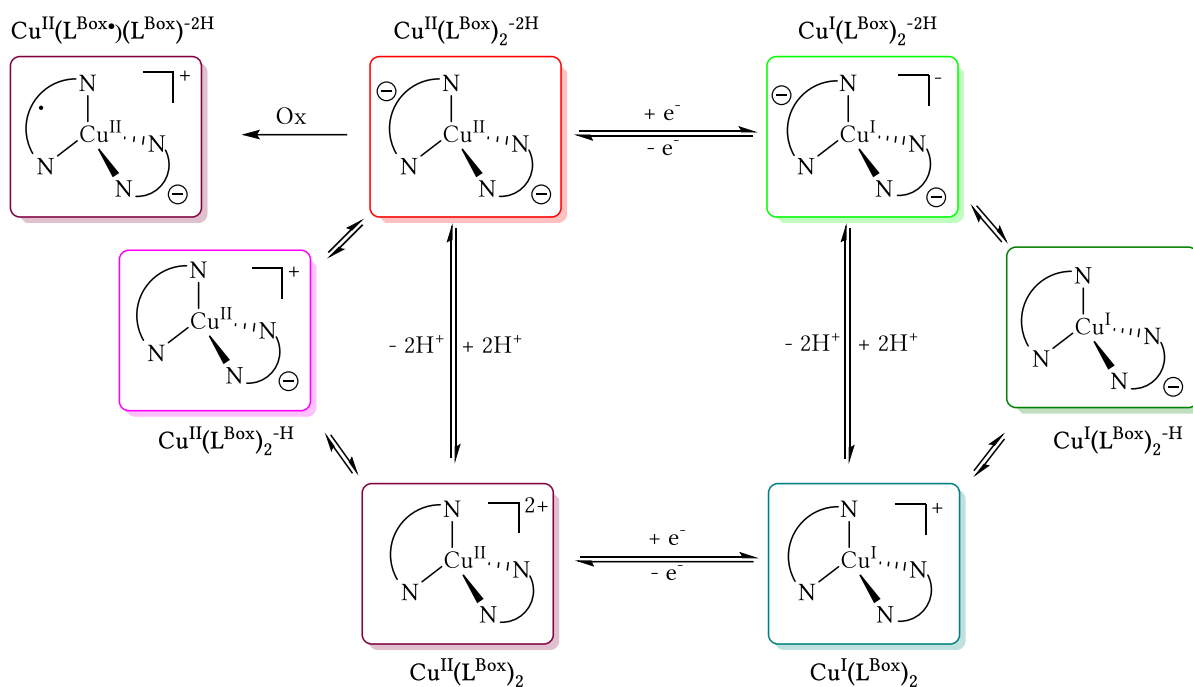
In einer weiteren Reaktion wurde der heteroleptische Kupfer(I)-Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert. Dieser verfügt über eine verzerrt tetraedrische (3+1)-Koordinationsgeometrie am Kupferatom. Der Cu^{I} -Komplex ist thermodynamisch stabil und reagiert demzufolge nicht mit molekularem Disauerstoff bei den tiefen Temperaturen.



Schema 10.2: Synthese des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ und des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$.

Bei der Reaktion mit Sauerstoff bei RT wurde der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ ausgehend von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ isoliert. Die Tetraederstruktur um das Cu^{II} -Ion des deprotonierten homoleptischen Komplexes wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Außerdem konnten die Eigenschaften von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ in Lösung mittels paramagnetischer 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden, was bei einkernigen Kupfer(II)-Komplexe meist nicht möglich ist. Der synthetisierte homoleptische Kupfer(II)-Komplex besitzt elektrochemische Eigenschaften, dazu gehören sein reversibles $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ Redoxverhalten das durch spektroelektrochemische Untersuchungen belegt wurde. Der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ wurde darüber hinaus mit Hilfe von ESR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen untersucht. Außerdem wurde versucht die chemisch reduzierte Kupfer(I)-Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ durch einen Kationenaustausch zu isolieren. Hierbei konnte keinerlei Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet gewesen wären, isoliert werden. Nichtsdestotrotz wurde die Reduktion mit Cobaltocen und die damit gekoppelte Bildung des deprotonierten Kupfer(I)-Komplexes via NMR- und UV-vis-Spektroskopie verfolgt. Basierend auf diesen Ergebnissen könnte in zukünftigen Arbeit die *electron self-exchange* Konstante der Kupfer-Komplexe $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}/\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{-2\text{H}}$ und der Reaktionsablauf via *stopped-flow* Experimenten untersucht werden.

Bei der ersten Oxidation (Schema 10.3) wurde wahrscheinlich zunächst die Radikalspezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}\cdot})(\text{L}^{\text{Box}\cdot})^{-2\text{H}}$ generiert. Die elektrochemischen Untersuchungen sowie DFT-Rechnungen weisen auf eine ligandenzentrierte Oxidation hin. Um weitere Informationen über den Spinzustand dieser Verbindung zu erhalten könnten temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt werden.



Schema 10.3: Kupferspezies basierend auf dem L^{Box} Liganden.

Die direkte Synthese der protonierten Kupfer(II)-Verbindung $Cu^{II}(L^{Box})_2$ aus $Cu(OTf)_2$ und L^{Box} konnte nicht belegt werden. Im Anschluss wurde ausgehend von $Cu^{II}(L^{Box})_2^{-2H}$ versucht $Cu^{II}(L^{Box})_2$ durch eine Protonierungsreaktion zu erhalten. Dabei wurde die Bildung der protonierten $Cu^{II}(L^{Box})_2$ -Spezies mittels paramagnetischer 1H -NMR-Titrationsexperimente verfolgt. Es wurde eine starke Verschiebung aller Signale sowie die Entstehung neuer Signale im Bereich von -100 bis 100 ppm beobachtet. Die erzeugte $Cu^{II}(L^{Box})_2$ -Spezies wurde in einem weiteren 1H -NMR-Titrationsexperiment mit DBU unterzogen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Protonierung/Deprotonierung reversibel ist. In zukünftigen Arbeiten könnte die Protonierung und Deprotonierung und entsprechende Zwischenprodukte wie z.B. $Cu^{II}(L^{Box})_2^{-H}$ durch die Zugabe von 0.5 eq./1.0 eq. HBARf erzeugt und charakterisiert werden. Die dabei entstehenden paramagnetische Spezies könnten unter anderem mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden.

Die reduzierte protonierte Kupfer(I)-Spezies $Cu^I(L^{Box})_2$ wurde via 1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Bei Tieftemperaturmessung wurden zwei Singulets gemessen, welche auf das diastereotop Verhalten des Komplexes bzw. dessen Methylgruppen zurückzuführen sind. In weiteren Arbeiten könnte anhand von 1H -NMR-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen die Koaleszentemperatur ermittelt werden. Durch die Umsetzung des $Cu^I(L^{Box})_2$ mit 2.0 eq. TEMPO, welche sowohl durch NMR- als auch UV-vis-Spektroskopie untersucht wurde, konnte die zuvor eingesetzte Kupfer(II)-Verbindung $Cu^{II}(L^{Box})_2^{-2H}$ zurückgewonnen werden. In weiteren Reaktionen könnte der Protonen-Elektronentransfer mit anderen Radikalen, wie 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-phenoxyradikal, durchgeführt werden.

Die Bildung der monodeprotonierten reduzierten Spezies $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{\text{-H}}$ konnte bisher nur mittels ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum besitzt wie erwartet zwei Sets an unterschiedlichen Resonanzen, welche durch verschiedene (de)protonierte Liganden zu erklären sind. Temperaturabhängige NMR-Messung könnten dazu beitragen die Eigenschaften des Komplexes besser zu verstehen. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die Verbindung $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{\text{-H}}$ mit TEMPO umzusetzen, leider ergaben diese keine eindeutige Ergebnisse, was möglicherweise auf die Instabilität/Labilität der Verbindung zurückzuführen ist, welche zu einer Zersetzung bei RT führt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an neuen bis(oxazolyl)basierten Kupferkomplexen hergestellt werden konnten. Darüber hinaus eignet sich $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2^{\text{-2H}}$ als Vorstufe für Farbstoffmolekül oder Redox-Mediator.

III. Bis(benzimidazolyl)-Ligand

11 Motivation

Die aktiven Zentren der Typ III Kupferproteinen wie der Tyrosinase dienen als Vorbilder für die Entwicklung von Kupferkomplexen zur Aktivierung von Sauerstoff und für katalytische Oxidations- und Oxygenierungsreaktionen von CH-Substraten. Da diese Reaktionen meist über hochreaktive $\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ (**S**P) oder $\text{Cu}^{\text{III}}(\mu\text{-oxo})_2$ (**O**) Intermediate ablaufen, ist die Isolation und Charakterisierung dieser Verbindungen ein wichtiges Anliegen der bioanorganischen Cu/O₂-Chemie.^[32,41,233]

In der Forschungsgruppe MEYER *et. al.* konnte ausgehend vom Bis(oxazolin)-Liganden **R^HBox** kupfer-sauerstoffbasierte Intermediate isoliert und charakterisiert werden.^[63,65] Hierbei wurde gezeigt, dass durch die periphere (De)Protonierung eine reversible Umwandlung der **P**- und **O**-Intermediate ineinander möglich ist.^[63]

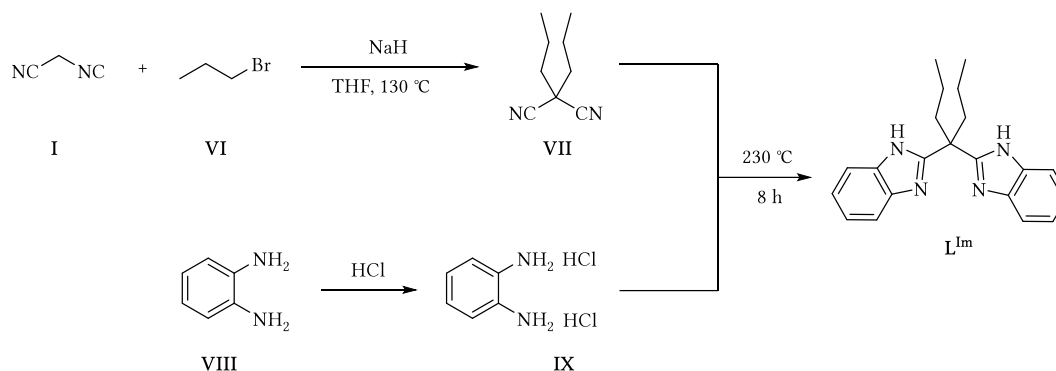
Um die in den Aktivzentren von Typ III Kupferproteinen vorliegende Histidin-Koordination besser nachzubilden, also Imidazol- anstelle von Oxazol-Derivaten als Liganden zu nutzen, sollte der Ligand 4,4-Bis(benzimidazol-2-yl)heptan für die Synthese der Cu^I-Spezies eingesetzt werden. Neben einer möglichst vollständigen Charakterisierung dieser Spezies, sollte dessen Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht werden. Dabei soll ein besonderer Schwerpunkt auf spektroskopischen Methoden wie UV-vis-Spektroskopie gelegt werden, um die Bildung entstandener Cu₂O₂-Intermediate zu detektieren. Die Bestimmung kinetischer Daten sowie Detektion weiterer kurzlebiger Cu/O-Spezies kann mit Hilfe der *stopped-flow* Technik durchgeführt werden. Darüber hinaus sollten die synthetisierten Verbindungen mittels RAMAN-, NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallografie analysiert werden.

12 Ergebnisse und Diskussion

12.1 4,4-Bis(benzimidazol-2-yl)heptan (L^{Im})

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnt wurde, besteht das aktive Zentrum der Tyrosinase aus zwei Cu-Zentren an die jeweils drei Histidinliganden koordinieren. Infolgedessen sollte zunächst 4,4-Bis(benzimidazol-2-yl)heptan (L^{Im}) und im Anschluss dessen Cu^I -Komplex zur Sauerstoffaktivierung synthetisiert werden. Basierend auf diesen Liganden wurde bereits vielversprechende Ergebnisse im Bereich der [2Fe-2S]-Cluster Forschung erzielt. So konnte gezeigt werden, dass $[Fe_2S_2(L^{Im})_2]^{2-}$ sowie seine unterschiedlich deprotonierten Komplexe besondere elektrochemische und kinetische Eigenschaften (PCET-Prozess) besitzen.^[234]

Der Ligand L^{Im} wurde ausgehend von Malonitril (**I**) in einer dreistufigen Synthese (Schema 12.1) in Anlehnung an die Literaturvorschrift synthetisiert.^[235,236] Hierzu wurde Malononitril (**I**) mit NaH deprotoniert und ohne weitere Aufreinigung mit 1-Brompropan (**VI**) in THF unter Rückfluss (130 °C) zu (**VII**) umgesetzt. Unabhängig davon wurde das zweite Reaktionsprodukt (**VII**) ausgehend von *o*-Phenylendiamin (**VIII**) mit konzentrierter HCl versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose Feststoff (**IX**) und das zuvor synthetisierte **VII** wurden bei 230 °C über 8 h erhitzt. Um das Produkt aus der abgekühlten Schmelze in eine lösliche Form zu überführen, wurde es mit 2 M HCl mehrmals extrahiert. Im Anschluss wurde das Zielprodukt 4,4-Bis(benzimidazol-2-yl)heptan mittels Deprotonierung mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung gefällt.

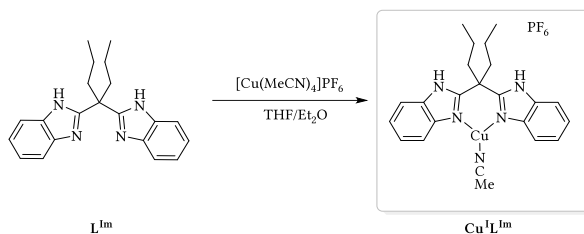


Schema 12.1: Synthese des Liganden L^{Im} .^[235,236]

Durch die Umkristallisation aus EtOH konnte L^{Im} als farbloser Feststoff mit einer Gesamtausbeute von 15 % isoliert werden. 1H -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie konnten den Erhalt des sauberen Liganden verifizieren.

12.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ wurde durch die Umsetzung von L^{Im} mit einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ synthetisiert und 1 h bei RT gerührt (Schema 12.2).



Schema 12.2: Synthese des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$.

Nach der langsamen Gasphasendiffusion von Et_2O in die gelbliche Komplexlösung (THF) wurde der Cu^{I} -Komplex in Form farbloser Nadeln erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

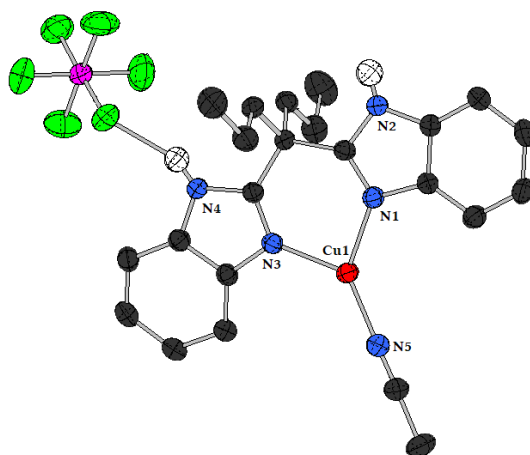


Abbildung 12.1: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 12.1) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Diese umfasst einen Bis(benzimidazolyl)ligand sowie ein Acetonitrilmolekül, welche an das Kupferatom koordinieren. Darüber hinaus ist ein Hexafluorophosphation (PF_6^-) enthalten, welches dem Ladungsausgleich dient. Das Metallzentrum wird von den Liganden verzerrt trigonal planar koordiniert. Durch den kleinen Bisswinkel $\text{N}(2)\text{-Cu}(1)\text{-N}(3)$ von 92.29° , weichen die anderen Winkeln von der idealen trigonal planaren Geometrie ab (120°) und liegen bei $\sim 130^\circ$. Die beiden Propylsubstituenten stehen senkrecht zur Ebene der Benzimidazolringe. Des Weiteren liegt eine Wasserstoffbrückenbindung ($\text{NH}\cdots\text{F}$) zwischen dem Proton einer NH-Gruppe und einem Fluoratom des Gegenanions PF_6^- vor.

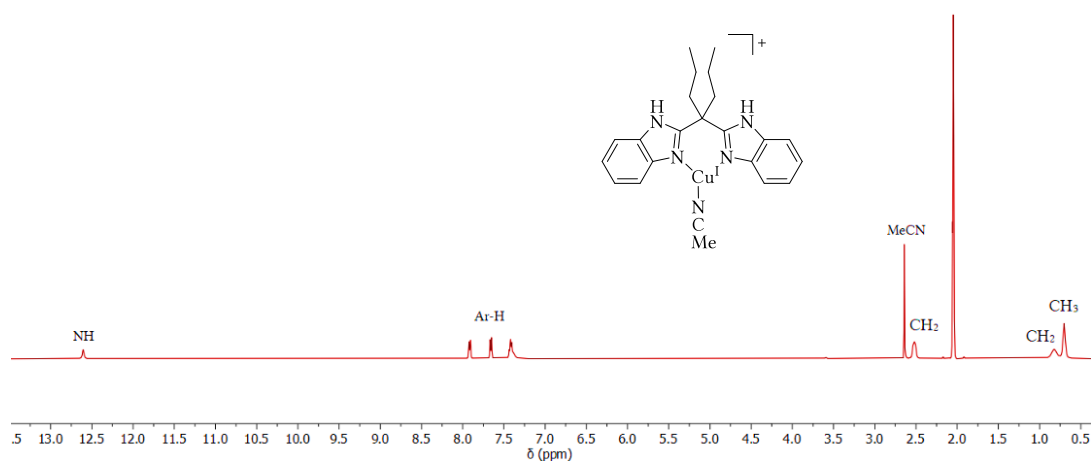
In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Winkel und Bindungslängen zusammengefasst.

Tabelle 12.1: Vergleich der ausgewählten Bindungslängen und -winkel von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$.

Bindungslänge	[Å]	Winkel	[°]
N(1)-Cu(1)	1.865(16)	N(1)-Cu(1)-N(3)	131.19(75)
N(2)-Cu(1)	1.978(16)	N(1)-Cu(1)-N(2)	136.53(76)
N(3)-Cu(1)	1.991(20)	N(2)-Cu(1)-N(3)	92.29(71)
N(1)-C(7)	1.354(23)	Cu(1)-N(1)-C(7)	176.96(178)

Im Vergleich zum strukturell verwandten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$, sind die Bindungslängen N–Cu bei dem imidazolbasierten Cu^{I} -Komplex geringfügig kürzer. Die Winkel zwischen den Stickstoffatomen des Ligandengerüsts und N-Atom der Acetonitrileinheit sind bei $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ größer als beim bis(benzoxazolyl)basierten Komplex ($\sim 136^\circ$ vs. $\sim 128^\circ$) und der Bisswinkel des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ ist um ca. 2° aufgeweitet.

Des Weiteren wurde die erfolgreiche Synthese des Cu^{I} -Komplexes mit Hilfe von NMR-Spektroskopie unter Inertbedingungen bestätigt. Um eine bessere Separation und deutliche Integrationsverhältnisse zu erzielen (zwischen MeCN und CH_2), wurden alle NMR-Spektren bei -30°C aufgenommen. Im Vergleich zum freien Liganden sind die Signale geringfügig ins Tieffeld verschoben, was auf die erfolgreiche Komplexierung durch das Kupferion hindeutet. Dem gegenüber steht das charakteristische Signal der Protonen der gebundenen MeCN-Moleküle, welches sehr stark ins Tieffeld verschoben ist und bei einer chemischen Verschiebung von 2.65 ppm beobachtet wurde. (Abbildung 12.2)

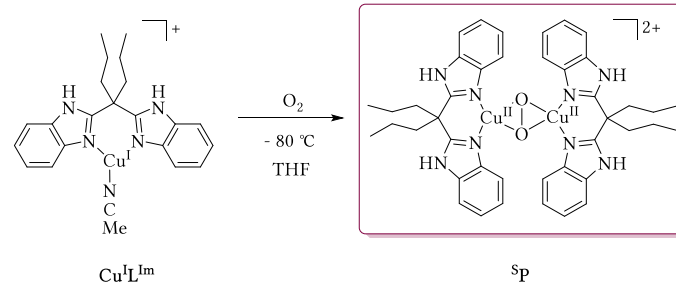
**Abbildung 12.2:** ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ in Aceton- d_6 bei -30°C .

Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigt, wie erwartet, die dazugehörigen Resonanzen. Das Zuordnen der Signale wurde mit Hilfe von $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC durchgeführt.

12.3 $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}) (\text{SP})$

Die Sauerstoffaktivierung an dem Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ erfolgte in einer THF-Lösung bei -80°C . Nach der Zugabe von O_2 entstand unmittelbar der violette *side-on* $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Komplex (Schema 12.3). Das UV-vis-Spektrum ($c = 1.357 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), das in Abbildung 12.3 dargestellt ist, zeigt zunächst im

Bereich von 300-800 nm wegen der fehlenden $d-d$ - und CT-Übergänge im $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ keinerlei Absorbanz. Die Reaktion mit dem zugegebenen Sauerstoff ist durch eine intensive Bande im UV-Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$ ($\epsilon = 11182 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und im sichtbaren Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ ($\epsilon = 444 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gekennzeichnet.



Schema 12.3: Sauerstoffaktivierung mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ und Bildung der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxodikupfer(II)-Spezies Sp .

Diese spektroskopischen Eigenschaften sind analog zu den Oxy-Formen des Hämocyanin und der Tyrosinase.^[237,238] Dabei sind die Absorptionsmaxima auf einen LMCT-Übergang $\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ zurückzuführen.

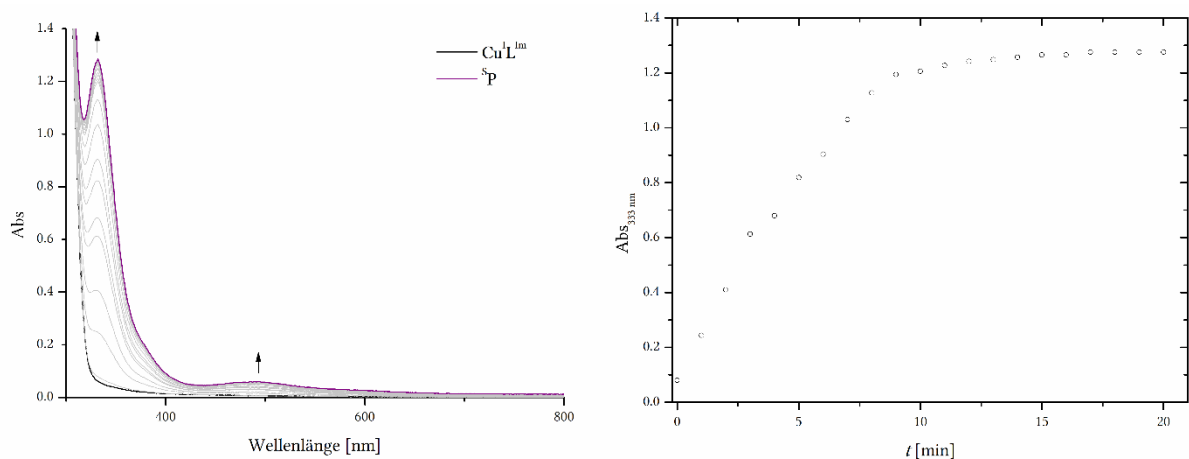


Abbildung 12.3: Links: UV-vis-Spektrum von der Bildung der $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Spezies mit Absorptionsbanden bei 333 nm ($\epsilon = 11182 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 490 nm ($\epsilon = 444 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Rechts: Auftragung der Absorption bei 333 nm gegen die Zeit.

Zum Vergleich sind in der Tabelle 12.2 die spektroskopischen Eigenschaften ausgewählter Sp -Modellkomplexe sowie deren biologischer Vorbilder gegenübergestellt.

Tabelle 12.2: Spektroskopische Daten der dargestellten $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Spezies, sowie weitere synthetische Metallkomplexe und deren biologische Vorbilder.

Ligand	Anion	LSM	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon / \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Quelle
L ^{Im}	PF_6^-	THF, Aceton	333 (11), 500 (0.5)	diese Arbeit
Oxy-Hc ^a			345 (20), 550 (1)	[29,239]
Oxy-Ty ^b			345, 600	[22]
H, ^h BuBox	PF_6^-	THF, Aceton	333 (48), 500 (2.1)	[65,213]
H, ^h PhBox	PF_6^-	THF, Aceton	334 (47), 496 (1.1)	[65,213]
^h Bu ₃ tacn	CF_3SO_3^-	Aceton	400, 550	[61]
MeAN	PF_6^-	Aceton	360 (22), 540 (2.5)	[62,240]
bitripy	PF_6^-	DCM	360 (25), 532 (1.5)	[212,241]
pypz	SbF_6^-	DCM	350 (20), 550 (1), 412 (0.9)	[61,68]

^a *Limulus polyphemus*. ^c Pilz (*Agaricus bisporus*).

Der gebildete **SP** Komplex blieb stabil in THF bei -80°C über längere Zeit, wohingegen in einer Aceton-Lösung, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Zersetzung auftrat. Die Löslichkeit der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Spezies ist in Aceton höher als in THF, aber der **SP**-Komplex zersetzte sich mit der Zeit (Abbildung 12.4, rechts). Links in der Abbildung 12.4 wurde die Zersetzung ($c = 1.053 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) der **SP**-Spezies in Aceton bei -80°C mittels UV-vis-Spektroskopie verfolgt. Rechts ist der zeitliche Verlauf der Intensitätsabnahme des Absorptionsmaximums bei 333 nm dargestellt. Im Gegensatz zu der THF-Komplexlösung in welcher sich der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupfer(II)-Komplex nach 15 min vollständig gebildet hatte, erfolgte die vollständige Bildung bereits nach wenigen Sekunden. Die Zersetzung wurde jeweils in 5 min Abständen bei -80°C detektiert.

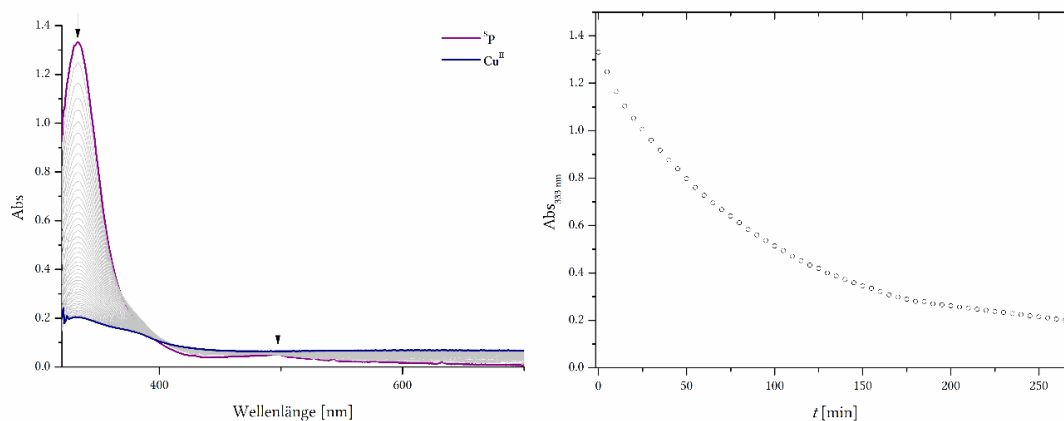


Abbildung 12.4: Links: UV-vis-Spektrum der Zersetzung der $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Spezies in Aceton bei -80°C , in 5 min Abständen. Rechts: Auftragung der Absorption bei 333 nm gegen die Zeit.

Temperaturabhängigkeit des SP

Die meisten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ Peroxo-kupfer(II)-Verbindungen sind lediglich bei tiefen Temperaturen stabil.^[41,64,66] Eine Ausnahme hierzu bilden zum Beispiel $[(\text{tBu}_3\text{tacn})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ oder $[(\text{bitripy})\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{O}_2)]^{2+}$ die bei RT eine gewisse Stabilität aufweisen.^[61,212] Aufgrund dessen wurde das temperaturabhängige Verhalten des SP -Komplexes mittels UV-vis-Spektroskopie untersucht. Wie aus Abbildung 12.5 zu entnehmen ist, wurde eine Intensitätsabnahme mit gleichzeitiger Temperaturerhöhung beobachtet. Am Ende der Messung konnte das thermische Zersetzungsprodukt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ (Abbildung 20.7, bei $\lambda_{\text{max}} = 400$ und 680 nm) beobachtet werden. Hierauf soll in den nachfolgenden Kapiteln 12.6 und 12.7 genauer eingegangen werden.

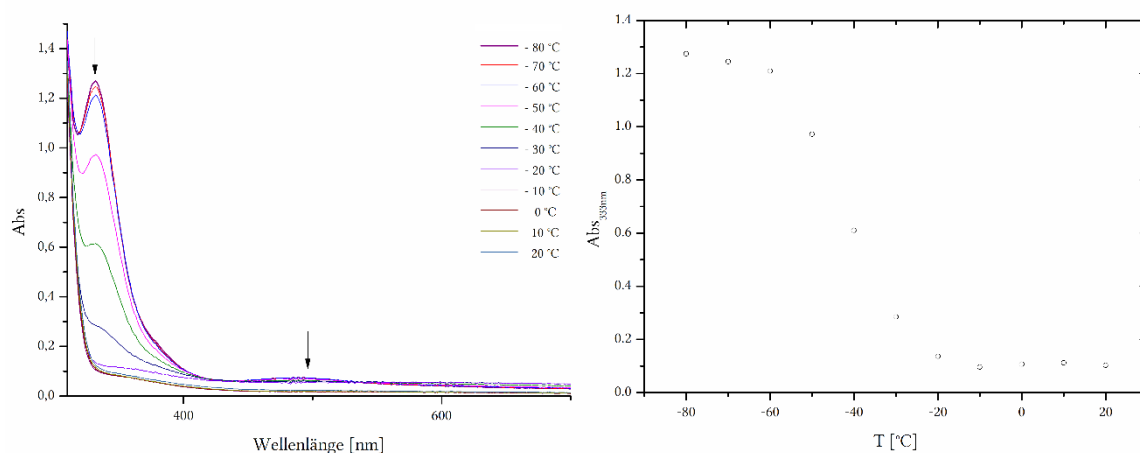
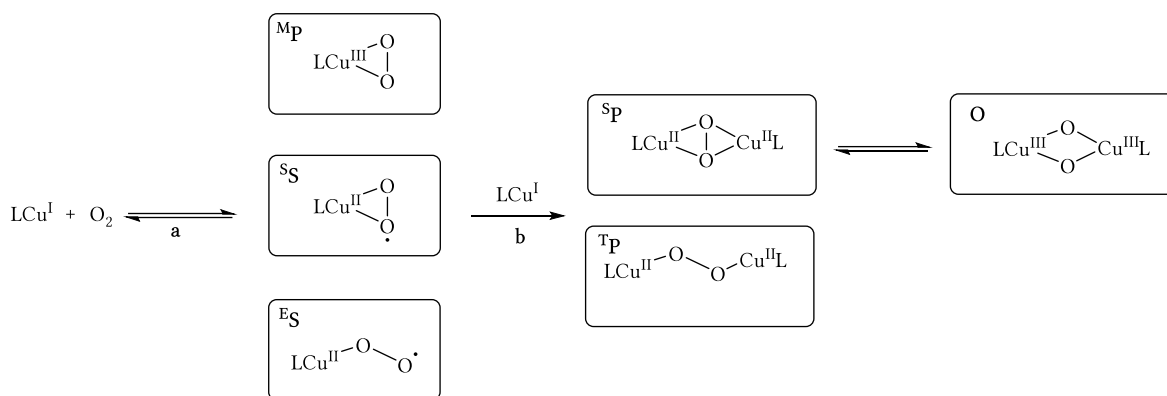


Abbildung 12.5: Links: UV-vis-Spektrum der Zersetzung der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}$ Peroxo-kupfer(II)-Spezies SP in THF mit steigender Temperatur. Rechts: Auftragung der Absorption bei 333 nm gegen die Temperatur.

Erwähnenswert ist, dass sobald die Konzentration der Cu^{I} -Komplexlösung $>10^{-3} \text{ M}$ überschritt, fiel der durch die Oxygenierung entstandene SP -Komplex als violettes Pulver aus, welches über mehrere Monate bei -80°C stabil blieb. Anhand dieses Pulvers könnten in zukünftigen Arbeiten spektroskopische Untersuchungen im Festkörper (Raman-Spektroskopie und SQUID-Magnetometrie) durchgeführt werden.

Kinetik

Die Koordination des Sauerstoffs innerhalb der Cu_2O_2 -Verbindungen kann durch kinetische und thermodynamische Parameter beschrieben werden. Der Mechanismus (Schema 12.4) lässt über unterschiedliche Reaktionspfade darstellen.^[11,40,64,242]



Schema 12.4: Mechanismen der Sauerstoffbindung an Cu^I-Komplexe und resultierende Cu/O₂-Spezies.^[242]

Zu Beginn reagiert der Kupfer(I)-Komplex mit Sauerstoff unter Bildung eines 1:1 Cu/O₂-Addukts (Reaktionsschritt **a**). Nach Zugabe eines zweiten Cu^I-Komplexes erfolgt die Bildung einer zweikernigen 2:1 Cu/O₂-Verbindung (Reaktionsschritt **b**). Da 1:1 Cu/O₂-Spezies oft nur sehr eine kurze Lebensdauer besitzen, ist es nur möglich diese mittels *stopped-flow* Methode zu detektieren und analysieren.

Es gibt drei Varianten die Bildung der Cu/O₂-Spezies kinetisch zu beschreiben. Die erste Möglichkeit ist, dass die beiden Prozesse **a** und **b** sehr langsam verlaufen, sodass die kinetischen Studien diese einzeln durchgeführt werden können. Im zweiten Fall ist die Bildung der 1:1 Cu/O₂-Spezies so schnell, dass der Reaktionsschritt **a** nicht detektiert werden kann, gleichzeitig ist Prozess **b** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und kann deswegen gemessen werden. Die letzte Möglichkeit ist, dass der Prozess **a** sehr langsam verläuft und somit geschwindigkeitsbestimmend ist. Der zweite Cu^I-Komplex reagiert rasch mit dem gebildeten 1:1 Cu/O₂-Addukt und kann aufgrund dessen nicht detektiert werden.^[64]

Mit der *stopped-flow* Methode wurde die Bildung der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidkupferf(II)-Spezies beobachtet und überprüft, ob weitere Intermediate während der Reaktion gebildet werden.

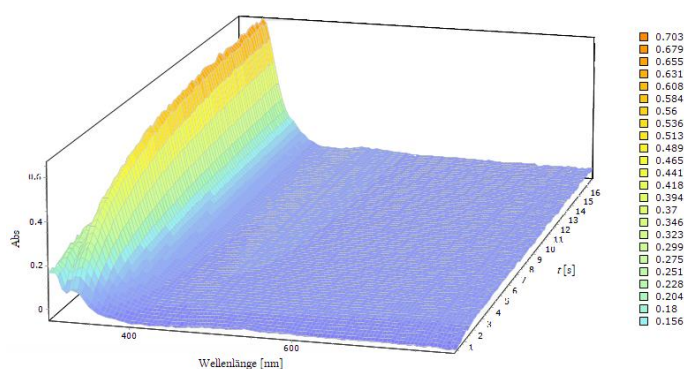


Abbildung 12.6: Zeitabhängiges 3D-UV-vis-Spektrum der Sauerstoffaktivierung an Cu^IL^m in THF bei -80°C.

In Abbildung 12.6 ist der Reaktionsverlauf der Oxygenierung an Cu^IL^m, der mittels *stopped-flow* Methode detektiert wurde, dargestellt. Es konnten keine anderen spektroskopisch sichtbaren Intermediate beobachtet werden. Deshalb könnte angenommen werden, dass die Reaktion wie in der

zuvor beschriebenen dritten Möglichkeit verläuft, die dem Reaktionsverlauf der ersten Ordnung entspricht.

Die Bildung der ⁵P-Spezies wurde bei -80 °C über 17 s verfolgt und das Spektrum aus der zunehmenden Absorption bei 333 nm extrahiert (Abbildung 12.7). Mit der Software *Kinetic Studio* wurden die Reaktionsbedingungen gesteuert sowie die Extraktion des zeitabhängigen Spektrums und Anpassung des nicht-linearen Fits durchgeführt werden. Des Weiteren kann die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} durch lineare Auftragung des natürlichen Logarithmus $\ln(A_{\infty}-A_0)$ gegen die reziproke Temperatur aus dem Graphen bestimmt werden. Hier wurde entsprechende Geschwindigkeitskonstante k_{obs} mittels Software *Kinetic Studio* durch Transformation der gefitteten exponentiellen Funktion bestimmt.

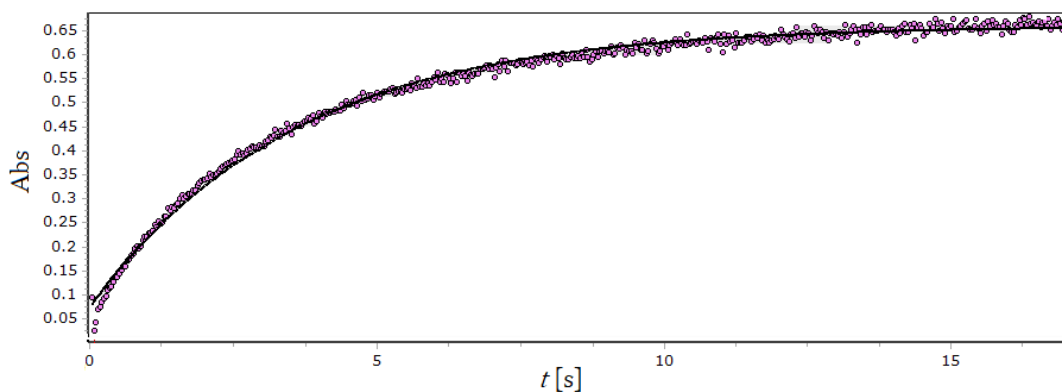


Abbildung 12.7: Auftragung der Absorption bei 333 nm gegen die Zeit bei -80 °C und Anpassung der Kurve mittels Annäherung der 1. Ordnung, $\circ\circ$ Reaktionsverlauf, $—$ 1. Ordnung Fit.

So wurden die gemessenen k_{obs} in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt und in der Tabelle 12.3 gegenübergestellt.

Tabelle 12.3: Durch lineare Näherung bestimmte k_{obs} in Abhängigkeit der Temperatur.

T [K]	k_{obs} [s^{-1}]
193	0.280
203	0.436
223	0.687
233	1.182

Die kinetischen Parameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger wurden mittels Eyring-Gleichung (Gleichung 12.1) und Eyring-Auftragung $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ gegen $1/T$ in Abhängigkeit ermittelt. Die Eyring-Auftragung ist in der Abbildung 12.8 dargestellt.

(Gleichung 12.1)

$$\ln \frac{k_{\text{obs}}}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

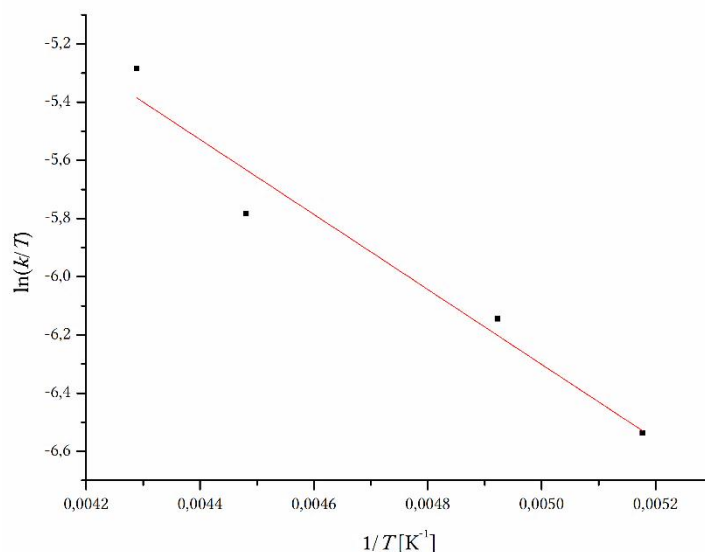


Abbildung 12.8: Eyring-Auftragung $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ gegen $1/T$ zur Bestimmung der kinetischen Größen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger .

Die typischen Werte für die Aktivierungsenthalpie der Oxygenierung an Cu^{I} -Komplexen liegen bei $5 - 10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und der Aktivierungsentropie -14 bis $2 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[64]

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger des SP -Komplexes (Tabelle 12.4) liegt in dem Bereich der charakteristischen Werte^[64]. Dennoch ist im Vergleich zu den strukturell verwandten R_2HBox Komplexen, die ermittelte Werte der Aktivierungsenthalpie ($2.77 - 3.68 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[65,243] sehr niedrig. Der erhöhte Wert für die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger kann möglicherweise durch die Koordination von Lösungsmittelmolekül an das Cu^{I} -Zentrum erklärt werden, welche eine direkte Anbindung des O_2 teilweise verhindern würde. Der assoziative Prozess könnte die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger beeinflussen.

Tabelle 12.4: Kinetische Parameter der SP -Spezies.

	ΔH^\ddagger [kcal·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]
SP	10.7	-46.9

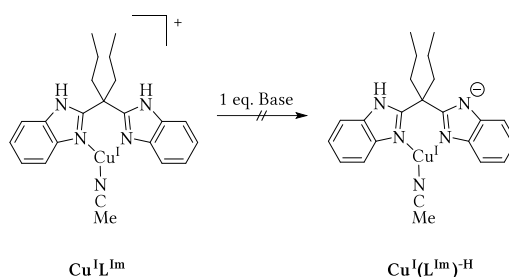
Ein Grund für die hohe negative Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger (Tabelle 12.4) resultiert möglicherweise aus dem sterischen Anspruch des Liganden.^[244,245] Nichtsdestotrotz liegen die Werte der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger im ähnlichen Bereich wie die strukturell verwandten R_2HBox Komplexe ($\approx -47.9 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[243,246]

Um einen besseren Einblick auf die kinetischen Eigenschaften der SP -Komplexen und eventuell vorhandene Trends zu ermitteln, sollten weitere *stopped flow* Experimente an verwandten imidazolbasierten Cu^{I} -Komplexen durchzuführen werden.

12.4 Cu^{III}₂(μ-oxo)₂ (O)

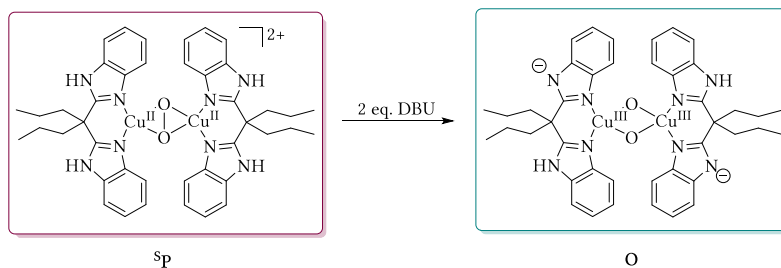
In vorherigen Arbeiten wurde gezeigt, dass durch die Deprotonierung am Rückgrat des Ligandensystems **R^HBox** und der weiterführenden Umsetzung mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ ein neutraler Cu^I-Komplex synthetisiert werden konnte. Der wiederum reagiert bei tiefen Temperaturen mit Disauerstoff zur Cu^{III}₂(μ-oxo)₂Spezies.^[63,213]

Deshalb sollte zunächst der Ausgangskomplex Cu^I(L^{Im})-H für weitere Reaktion mit Disauerstoff (Schema 12.5) synthetisiert werden. Jedoch auch nach mehrmaliger Versuchsdurchführung war es nicht möglich den neutralen Cu^I-Komplex zu isolieren.



Schema 12.5: Synthese der bis(μ-oxo)-Dikupfer(III)-Spezies ausgehend von Cu^I(L^{Im})-H.

Deswegen wurde die bis(μ-oxo)-Dikupfer(III)-Spezies ausgehend vom Cu^{II}₂(μ-η²:η²-peroxo)-Komplex generiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Deprotonierung der **SP**-Spezies eine Änderung der elektronischen Struktur und Ligandenperipherie bewirkt wodurch die Entstehung eines Cu₂O₂-Intermediat bzw. **O**-Komplex ermöglicht wird.^[63] Im Vergleich zu **R^HBox** kann beim Imidazolliganden nur die NH-Funktion deprotoniert werden, somit zeigt dieses System mehr Ähnlichkeit mit der Aminosäure Histidin und entsprechenden Proteinen.^[7] Dabei erfolgt die Änderung der Oxidationsstufe der Kupferkerne von +II zu +III. In Schema 12.6 ist die Synthese der **O**-Spezies, die durch die Deprotonierung der **SP**-Verbindung synthetisiert wurde, dargestellt. Dabei wurde eine Verfärbung der Lösung von violett zu dunkel grün beobachtet.



Schema 12.6: Synthese der bis(μ-oxo)-Dikupfer(III)-Spezies durch Deprotonierung der **SP**-Spezies.

Die charakteristischen Absorptionsbanden des bis(μ-oxo)-Dikupfer(III)-Komplexes lagen bei etwa 300 und 400 nm. Durch den Vergleich mit literaturbekannten Beispielen, konnte das Absorptionsmaximum um 300 nm den CT-Übergang zugeordnet werden, dieser ähnelt dem Übergang der **SP**-Spezies bei ~350 nm. Die charakteristische Absorptionsbande der **O**-Spezies kam bei ~400 nm und wurde durch den

CT-Übergang verursacht. Durch die Überlappung der beiden Orbitale, ist dieser sehr intensiv^[40]. Das UV-vis-Spektrum (Abbildung 12.9) zeigt eine charakteristische Absorptionsbande bei 380 nm ($\epsilon = 8319 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und eine weitere sehr schwach ausgeprägte Bande bei 580 nm ($\epsilon = 578 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

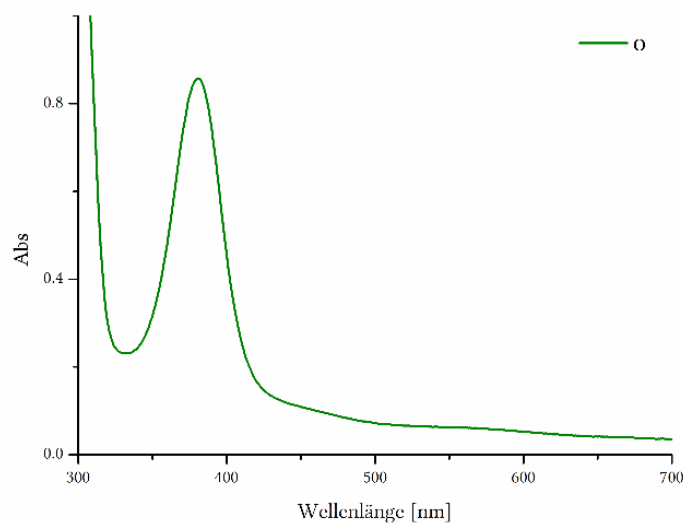


Abbildung 12.9: Bildung der O-Spezies durch die Protonierung von ^{SP}.

Die spektroskopischen Eigenschaften (λ_{max} und ϵ) verwandter O-Modellkomplexe sind in tabellarischer Form (Tabelle 2.7) aufgeführt.

Tabelle 12.5: Spektroskopische Daten der dargestellten $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-oxo})_2$ -Spezies, sowie verwandter Metallkomplexe.

Ligand	Anion	LSM	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon / \text{mM}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Quelle
L^{Im}	PF_6^-	THF	380 (8.3), 580 (0.6)	diese Arbeit
Me,HBox	<i>a</i>	THF	297 (26.8), 350 (7.4), 395 (10.1)	[63]
MeIm	SbF_6^-	Me-THF	280 (24.5), 380 (30.2)	[72]
Me₃tacn	ClO_4^-	THF, Aceton, DCM	304 (16), 404 (16.2)	[71]
<i>m</i>-Xyl^{MeAN}	SbF_6^-	THF, Aceton, DCM	308 (20), 413 (28)	[74]
Me₂tmpa	PF_6^-	DCM	258 (36), 300 _{sh} (12), 378 (19)	[76]
D₄-Me₂-etpy	ClO_4^-	Aceton	390 (19), 526 (0.33), 765 (0.06)	[247]

^a neutraler Komplex

Wie zuvor beim $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Komplex, zersetzte sich die O-Spezies rasch bei steigender Temperatur (Abbildung 12.10). Im Gegensatz zu ^{SP}-Spezies entsteht bei -20°C das thermische Zersetzungsprodukt bzw. die vermeintliche $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2\text{-}2\text{H}^+$ Spezies (Kapitel 12.7).

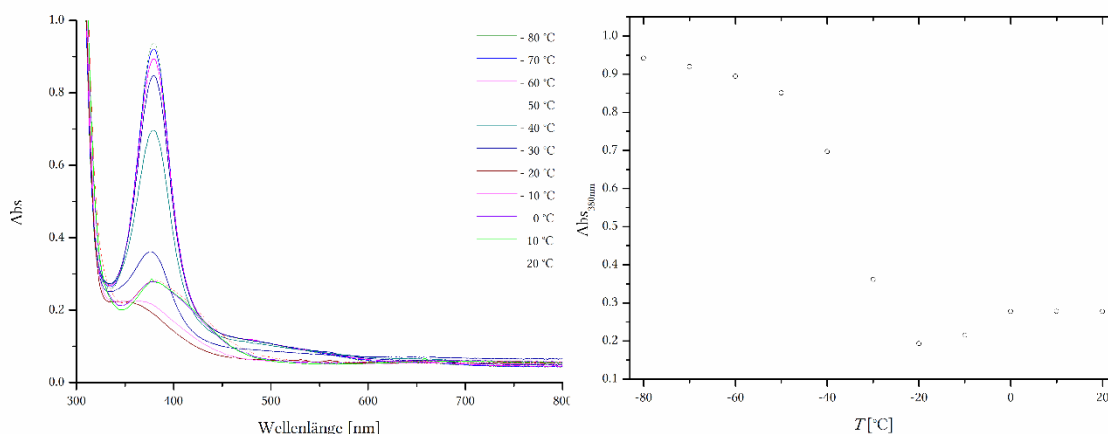
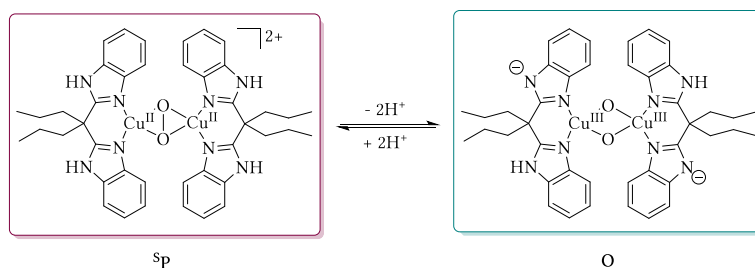


Abbildung 12.10: UV-vis-Spektrum der Zersetzung der Cu^{III}₂(μ-oxo)₂-Spezies **O** in THF mit steigender Temperatur. **Rechts:** Auftragung der Absorption bei 380 nm gegen die Temperatur.

Der bis(μ-oxo)-Komplex wurde mit zwei weiteren Äquivalenten DBU umgesetzt, um zu überprüfen, ob die vollständige Deprotonierung aller vier Imidazolliganden der **O**-Spezies möglich wäre. Nachdem das DBU hinzugegeben worden war, konnte jedoch keinerlei Reaktion, welche mit einer Veränderung des UV-vis-Spektrum einhergehen würde, beobachtet werden.

12.5 ^{SP}/_O Gleichgewicht

Die meisten μ-η²:η²-Peroxidkupfer(II)-Spezies (^{SP}) stehen im Gleichgewicht zu den elektronisch isomeren bis(μ-oxo)-Dikupfer(III)-Komplexen (**O**). Die Isomerisierung kann durch verschiedene Bedingungen beeinflusst werden (Kapitel 5.3). Bei den imidazolbasierten (**L^{Im}**) Komplexen ^{SP} und **O** wird das Gleichgewicht durch Deprotonierung bzw. Protonierung gesteuert (Schema 12.7). Die Reversibilität wurde mittels UV-vis-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen verfolgt und soll in den folgenden Abschnitten näher diskutiert werden.



Schema 12.7: ^{SP}/_O-Gleichgewicht gesteuert durch Deprotonierung/Protonierung der Cu₂O₂-Spezies.

Zur Synthese des ^{SP} wurde der Cu^I**L^{Im}** zunächst in THF gelöst ($c = 1.035 \cdot 10^{-4}$ M). Anschließend wurde die Reaktionslösung auf -80 °C gekühlt und der Sauerstoff eingeleitet. Anhand des gemessenen Spektrums wurde deutlich, dass sich der Cu^I-Komplex nach 15 min vollständig zum μ-η²:η²-Peroxo-komplex umgesetzt hatte. Um die Umwandlung zu **O**-Spezies zu verfolgen, wurde der gebildete ^{SP} mit einer DBU-Lösung in THF unter Zugabe von jeweils 0.1 eq. titriert.

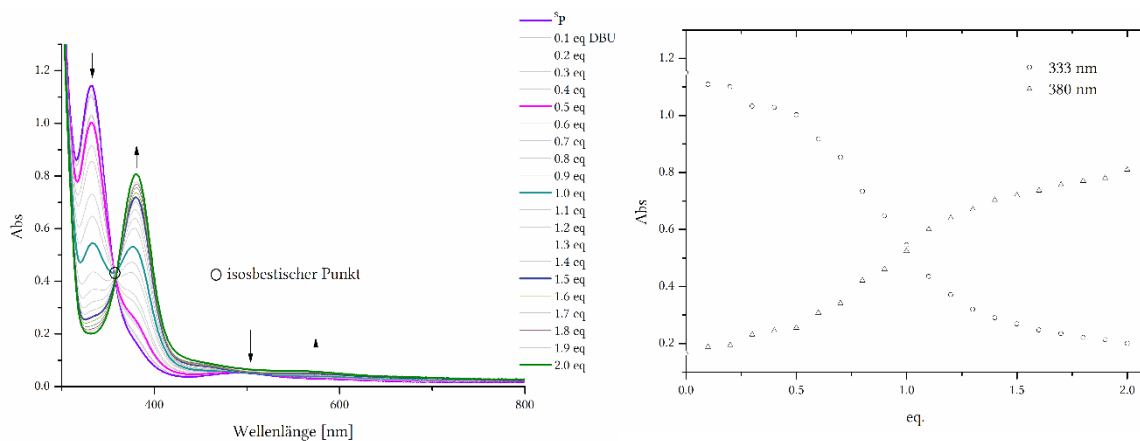


Abbildung 12.11: Links: UV-vis-Spektrum der Titration $\text{SP} \rightarrow \text{O}$, \circ isobestischer Punkt. Rechts: Verlauf der Titration – Auftragung der Absorption von SP (333 nm) und O (380 nm) gegen die Äquivalente von DBU.

Nach einer Zugabe von 0.5 eq. DBU pro Cu^{I} -Komplex wurde eine neue Schulter (—) bei 380 nm mit einhergehender Abnahme der Absorption von SP beobachtet. Die Zugabe von weiterem DBU (1.0 eq.) resultierte in einer weiteren Abnahme der Intensität der ersten Bande (—) ($\lambda_{\text{max}} = 333$ nm), welche gepaart war mit einer zunehmenden sich klar abgrenzenden Absorptionsbande ($\lambda_{\text{max}} = 377$ nm), welche wiederum am wahrscheinlichsten der O -Spezies zugeordnet werden konnte. Nachdem 1.5 eq. DBU hinzugefügt worden waren, erfolgte eine weitere Zunahme der Absorptionsbande (—) bei $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm, und aus der ersten Absorptionsbande entstand eine Schulter ($\lambda_{\text{max}} = 334$ nm). Darüber hinaus wurde die Bildung einer weiteren Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 570$ nm erfasst. Schließlich konnten nach der Zugabe von DBU (2.0 eq.) nur noch zwei Absorptionsmaxima (—) ($\lambda_{\text{max}} = 380$ nm, $\lambda_{\text{max}} = 570$ nm) beobachtet werden, die der O -Spezies zugeschrieben werden können. Die spektroskopischen Daten (λ_{max}) der während der Titration entstandenen Spezies sind in der Tabelle 12.6 zusammengefasst.

Tabelle 12.6: Spektroskopischen Daten der Isomerisierung $\text{SP} \rightarrow \text{O}$ durch die Titration mit DBU in THF.

Spezies	DBU [eq.]	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
SP	0	333, 500
SP (O)	0.5	333, 377 <i>sh</i>
SP/O	1.0	333, 380
O (SP)	1.5	333 <i>sh</i> , 380, 580
O	2.0	380, 580

Rücktitration

Um die Reversibilität der Umwandlung $O \rightarrow sP$ zu bestätigen, wurde die Rücktitration (Abbildung 12.12) mit HLut (2,6-Lutidinium Triflat) als Säure durchgeführt.

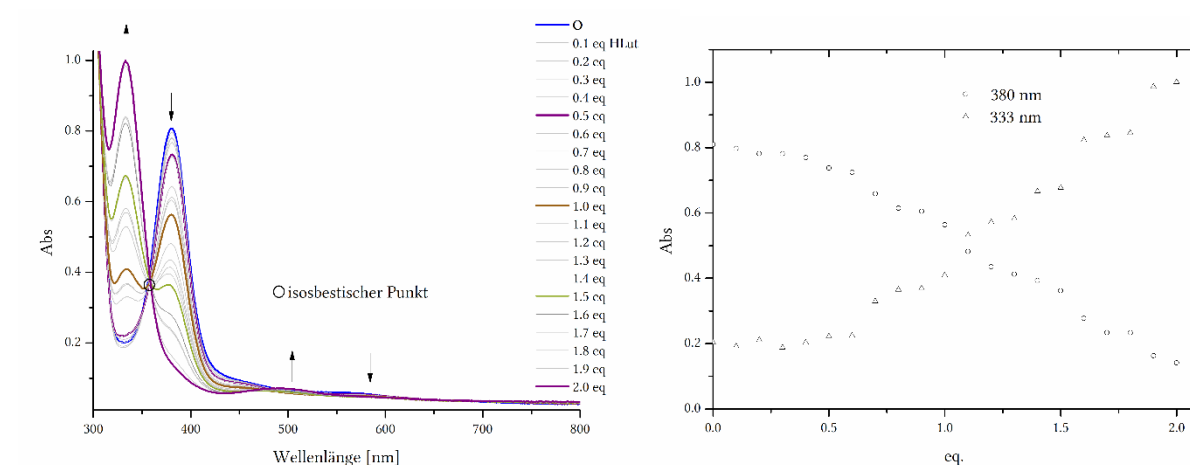


Abbildung 12.12: Links: UV-vis-Spektrum der Titration $O \rightarrow sP$, \circ isobestischer Punkt. Rechts: Verlauf der Titration – Auftragung der Absorption von O (380 nm) und sP (333 nm) gegen die Äquivalente von HLut.

Nach einer Zugabe (Tabelle 12.7) von 0.5 eq. HLut wurde eine geringfügige Abnahme des Absorptionsmaximums (—) bei $\lambda_{\max} = 380$ nm, die der O -Spezies zugeordnet werden konnte, und die Entstehung einer Schulter bei 333 nm beobachtet. Bei weiterer Zugabe der Säure (1.0 eq.) nahm die Intensität der Absorptionsbande (—) ($\lambda_{\max} = 380$ nm), die der bis(μ -oxo)-Dikupferdisauerstoff-Spezies zuzuordnen worden war, ab und es entstand die für den sP -Komplex charakteristische Absorptionsbande ($\lambda_{\max} = 333$ nm). Erst nach der Zugabe von weiteren 0.1 eq. HLut zeigten diese eine ähnliche Intensität. Sobald 1.5 eq. hinzugefügt worden waren, wurde deutlich, dass die Intensität der Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} = 333$ nm (—) deutlich höher war als bei dem Absorptionsmaximum bei 380 nm. Demzufolge ist davon auszugehen, dass nach vollständiger Protonierung (2.0 eq.) nur der *side-on* μ - η^2 : η^2 -Peroxokupfer(II)-Komplex (—) vorlag.

Tabelle 12.7: Spektroskopischen Daten der Isomerisierung $O \rightarrow sP$ durch die Titration mit HLut in THF.

Spezies	HLut [eq.]	λ_{\max}/nm ($\epsilon / M^{-1} cm^{-1}$)
O	0	380, 580
O (sP)	0.5	333 <i>sh</i> , 380
O/sP	1.0	333, 380
sP (O)	1.5	333, 380
sP	2.0	333, 490

Reversibilität

Die Reversibilität der Umwandlung zwischen beiden **SP** und **O** Spezies wurde letztendlich durch die mehrfache Deprotonierung/Protonierung bestätigt (Abbildung 12.13). Die Intensität der Absorptionsmaxima der Spezies veränderte sich von der anfänglich vorhandenen $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ (**SP**)-Form nach dem mehrfachen (De)Protonieren nur unmerklich.

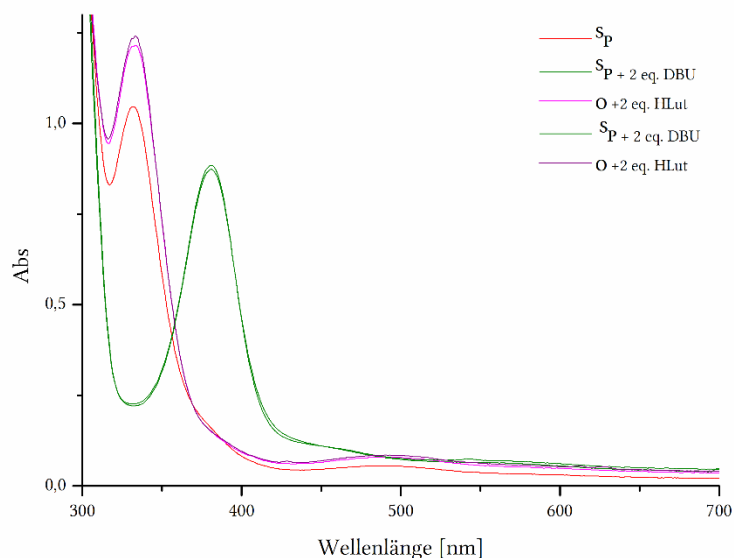


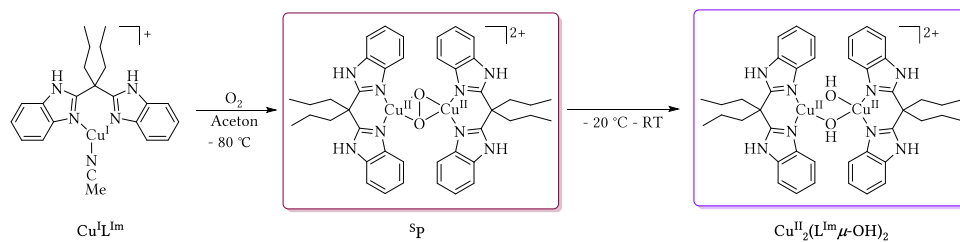
Abbildung 12.13: Reversible Umwandlung **SP/O** Spezies.

Nach der Umsetzung der Ausgangsspezies **SP** (Abbildung 12.13 ---) mit 2 eq. DBU zeigte die Absorptionsbande das zuvor beschriebene Verhalten (---). Durch die anschließende Zugabe der Säure entstand der **SP**-Komplex (vgl. Schema 12.7). Dabei lag die Intensität der Absorptionsbande (---) höher als bei der Ausgangsspezies (---). Wahrscheinlich förderte die Zugabe von HLut die vollständige Umsetzung zur $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Verbindung, die am Anfang der Reaktion durch die Oxygenierung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ Komplexes nicht erreicht worden war. Sodass die Intensität der ersten **SP**-Absorptionsbande mit dieser nicht übereinstimmt. Nichtsdestotrotz zeigen die UV-vis-Spektren, dass der Reaktionsverlauf durch die Zugabe von Säure bzw. Base beliebig verschoben werden konnte und somit reversibel sind. Im Vergleich zu dem ähnlichen $\text{R}^{\text{H}}\text{Box}$ Ligandensystem aus der Forschungsgruppe MEYER konnte das **SP/O** Gleichgewicht durch den sogenannten *POP*-Mechanismus gesteuert werden. In diesem wurde die **O**-Spezies durch die Umsetzung mit einem $\text{R}^{\text{H}}\text{Box}$ Liganden erzeugt, wobei der **SP**-Komplex unter Zugabe von Cu^{I} -Salze zurückgewonnen werden konnte. In diesem Fall führte die Zugabe von HLut sowie die Verwendung anderer Säuren zur Zersetzung der $\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-oxo})$ -Verbindung (Kapitel 5.3).^[63,243]

12.6 Cu^{II}₂(L^{Im}μ-OH)₂ Komplex

Die meisten Cu₂O₂ Komplexe neigen aufgrund ihrer thermischen Instabilität zur Bildung von Hydroxo verbrückten Cu₂(μ-OH)₂-Spezies bei Temperaturerhöhung. Diese Hydroxo-Komplexe können ebenso durch Reaktion der Cu^I-Komplexe mit Sauerstoff bei RT synthetisiert werden.^[248–250]

Wegen der im folgenden Abschnitt detailliert beschriebenen Befunde ist davon auszugehen, dass bei der thermischen Zersetzung der ^SP-Spezies oder der Reaktion dieser in Aceton, der Cu^{II}₂(L^{Im}μ-OH)₂ Komplex gebildet wurde (Schema 12.8).



Schema 12.8: Übersicht des Reaktionsverlaufs der Oxygenierung des Cu^IL^{Im} und die entstandenen Cu^{II}-Spezies Cu^{II}₂(L^{Im}μ-OH)₂.

Der erste Hinweis auf die Entstehung einer Cu₂(μ-OH)₂-Spezies basiert auf UV-vis-spektroskopischen Messungen der Zersetzung der ^SP-Spezies in Aceton (Abbildung 12.14) bei -80 °C. Im Bereich 380–410 nm wurde die Entstehung einer Schulter beobachtet und die Lösung verfärbte sich von dunkel violett zu leicht lila. Deswegen wurde ein weiteres UV-vis-Experiment bei höherer Konzentration durchgeführt.

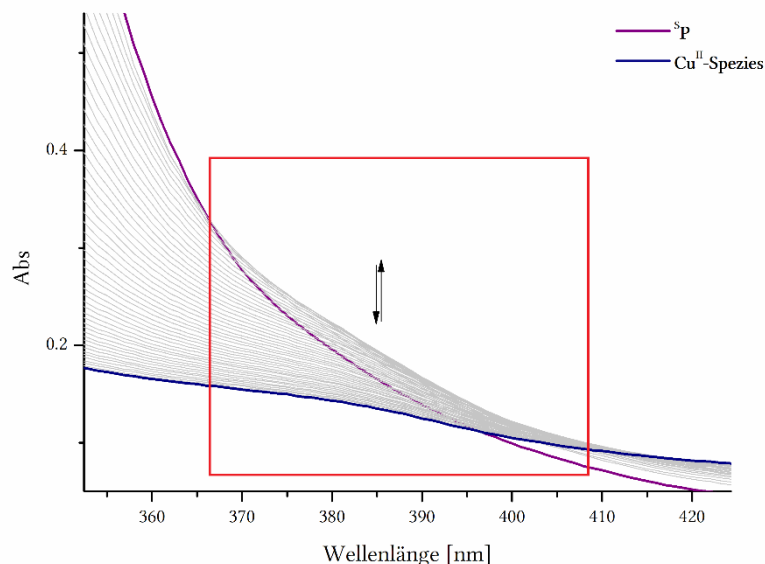


Abbildung 12.14: Vergrößerter Ausschnitt aus dem UV-vis-Spektrum der Zersetzung der *side-on* μ-η²:η²-Dikupfer(II)-Spezies ^SP in Aceton bei -80 °C.

Es wurde die Absorptionsänderung des generierten ^SP-Komplexes ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ M) in 10 °C Schritten bei langsamer Temperaturerhöhung detektiert. Wie in Abbildung 12.15 dargestellt, wurden bei -20 °C zwei

neue Absorptionsmaxima 354 nm ($\epsilon = 510 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 581 nm ($\epsilon = 167 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Die Absorptionsmaxima verwandter stickstoffbasierter Hydroxo-Komplexe wie $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ und $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ sind in ähnlichen Bereichen ($354\text{-}356$ und $615\text{-}617 \text{ nm}$) vorzufinden.^[251] Das Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 581 \text{ nm}$ wurde einem $d\text{-}d$ -Übergang zugeordnet, die zweite Bande (354 nm) wurde wahrscheinlich durch den schwachen ausgeprägten CT-Übergang verursacht. Um mehr über die elektronische Struktur berichten zu können, müssen die TD-DFT-Berechnungen und weitere Experimente durchgeführt werden.

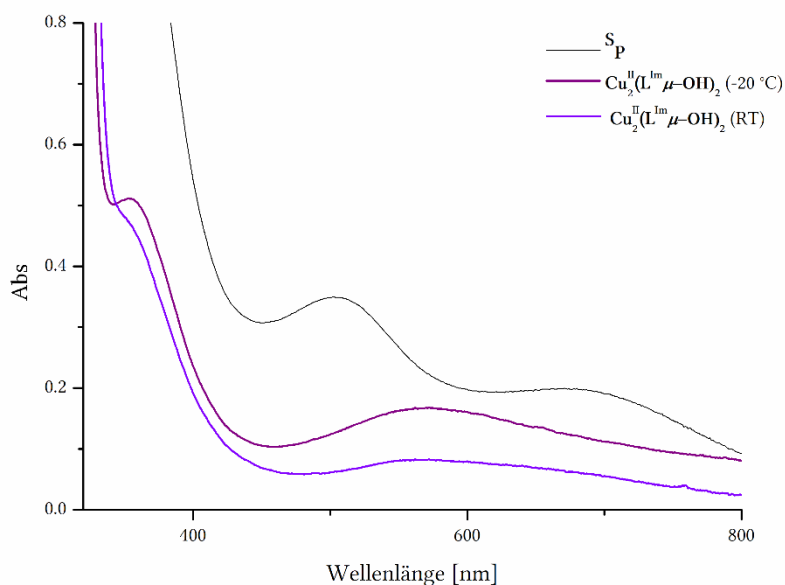
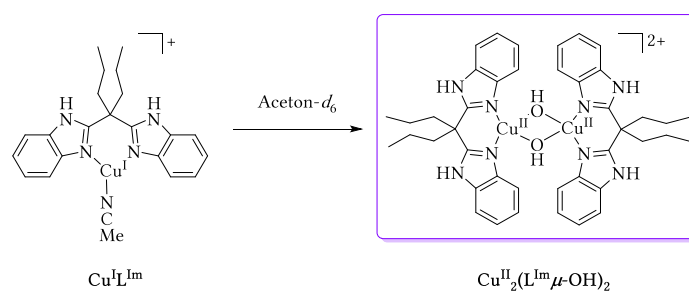


Abbildung 12.15: UV-vis-Spektrum der temperaturabhängigen Zersetzung des $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Komplexes zur $\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2$ -Spezies in Aceton.

Darüber hinaus wurde die Bildung (Schema 12.9) der $\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2$ -Spezies in Form von violetten Kristallen nach mehreren Tagen aus einer deuterierten Acetonlösung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ beobachtet.



Schema 12.9: Weiterer Synthese von $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^{\text{Im}}\mu\text{-OH})_2$.

Die Qualität der gebildeten Einkristalle war für die Verfeinerung der Strukturparameter nicht ausreichend, sodass an dieser Stelle keine Bindungslängen und -winkel diskutiert werden können. Die Konnektivitäten der Atome gingen eindeutig aus der Analyse hervor (Abbildung 12.16). Bis jetzt konnte die Bildung von $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^{\text{Im}}\mu\text{-OH})_2$ ausschließlich in Aceton beobachtet werden. Wie es zur Bildung dieses Komplexes kam, konnte bis jetzt nicht geklärt werden. Welche Faktoren die Bildung dieser Cu^{II} -Spezies beeinflussen, sollten in zukünftigen Forschungsarbeiten ermittelt werden. Es gibt auch ein weiteres

thermisches Zersetzungsprodukt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$, dessen Bildung sowohl in Aceton als auch in THF beobachtet wurde. Im Kapitel 12.7 werden die Synthese sowie die spektroskopischen Eigenschaften von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ diskutiert.

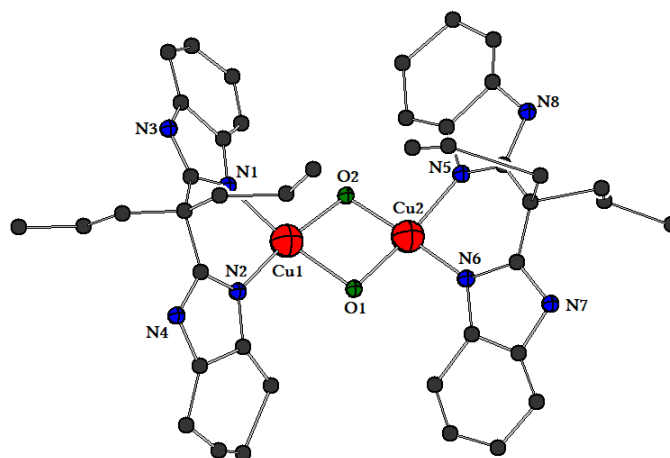


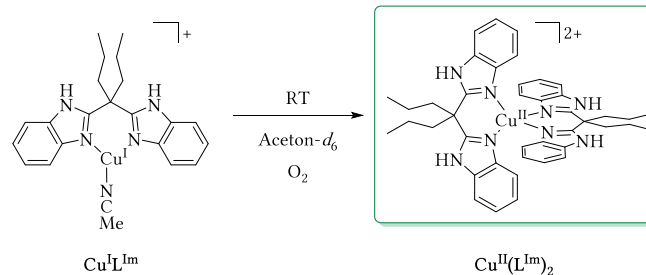
Abbildung 12.16: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^{\text{Im}}\mu\text{-OH})_2$. (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Gegenkation wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Um die genauen Eigenschaften des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{L}^{\text{Im}}\mu\text{-OH})_2$ zu bestimmen, müssen weitere Untersuchungen in Lösung (NMR- und UV-vis-Spektroskopie) oder im Festkörper (ATR-IR Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse) durchgeführt werden.

12.7 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$

Zeitliche Zersetzung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$

Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde festgestellt, dass die farblose Lösung sich über die Zeit grün verfärbte, was ein Indikator für die Oxidation von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ bzw. Bildung von homoleptischen Cu^{II} -Komplex sein könnte (Schema 12.10). Nach einer Woche wurden grüne Kristalle, die für Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, isoliert. Das Massenspektrum (ESI^+ , MeCN) wies ein Fragment $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Im}})_2]^{2+}$ bei $m/z = 363$ auf. Ein Grund warum der Cu^{I} -Komplex oxidiert wird, ist eine Disproportionierungsreaktion des Kupfers. Dabei würde Cu^{I} als Oxidations- und Reduktionsmittel fungieren und sich ein homoleptischer Cu^{II} -Komplex sowie Cu^0 bilden.



Schema 12.10: Das Zersetzungsprodukt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$.

Der homopleptische Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 12.17) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Zwei L^{Im} Liganden umgeben das Cu^{II} -Atom in einer verzerrten Tetraedergeometrie. Die beiden N-Cu-N Winkel (N(2)-Cu(1)-N(6)/ N(6)-Cu(1)-N(5)) (Tabelle 12.8) liegen nahe dem perfekten Tetraederwinkel ($\sim 104^\circ$), wobei die beiden Bisswinkel (N(1)-Cu(1)-N(2)/ N(5)-Cu(1)-N(6)), $\sim 90^\circ$ betragen. Darüber hinaus befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei Triflatanionen, welche jedoch keinerlei Wechselwirkung mit dem Liganden zeigen.

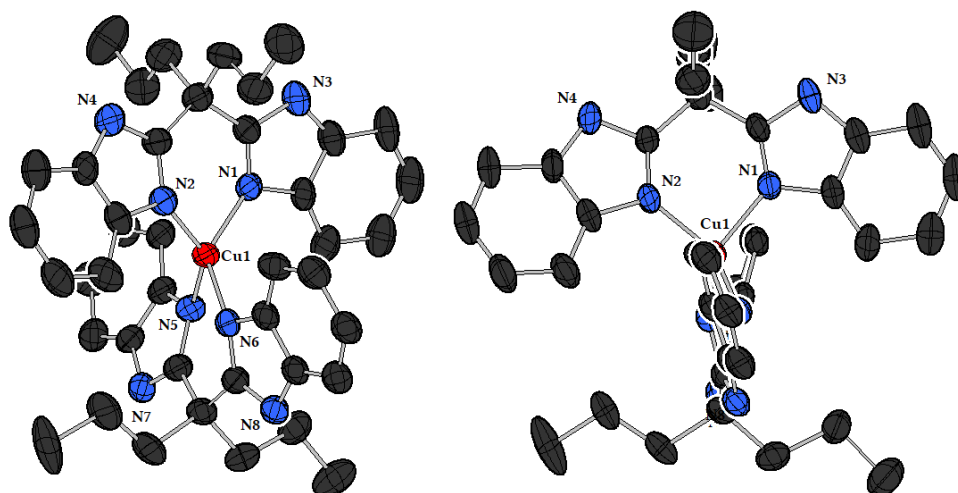


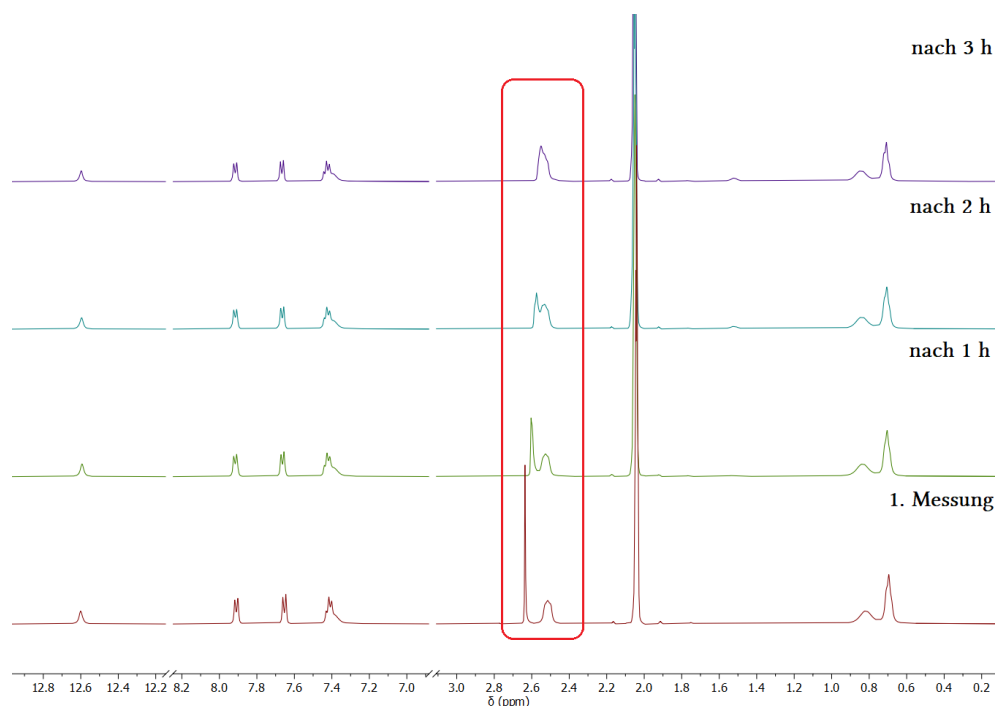
Abbildung 12.17: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). **Links:** Seitenansicht auf den Komplex. **Rechts:** Seitenansicht auf $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ mit einem Imidazoliganden senkrecht zur Papierebene.

Die Propylsubstituenten richten sich senkrecht zum zugehörigen Ligandengerüst aus und befinden sich in der gleichen Ebene wie der zweite L^{Im} Ligand. Durch den sterischen Anspruch des anderen Liganden wird das Cu^{II} -Zentrum, welches eher eine quadratisch planare Geometrie bevorzugt, in eine tetraedrische Koordination gezwungen. Die relevanten Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 12.8 zusammengefasst.

Tabelle 12.8: Ausgewählte Bindungslängen und-winkel des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$.

Bindungslänge	[Å]	Winkel	[°]
Cu(1)-N(1)	1.957(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)	90.57(19)
Cu(1)-N(2)	1.957(5)	N(2)-Cu(1)-N(6)	104.23(2)
Cu(1)-N(5)	1.977(5)	N(6)-Cu(1)-N(5)	90.81(2)
Cu(1)-N(6)	1.956(5)	N(5)-Cu(1)-N(1)	104.79(2)
		N(1)-Cu(1)-N(6)	134.19(2)
		N(2)-Cu(1)-N(5)	140.59(2)

Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie wurde die Zersetzung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ in Aceton bei -30 °C über 4 h in Intervallen von ca. 1 h (Abbildung 12.18) verfolgt. Dabei wurde erkannt, dass der Singulett des koordinierenden MeCN bei $\delta = 2.64\text{ ppm}$ nach einer Stunde an Intensität verliert und sich ins Hochfeld in Richtung der CH_2 -Gruppe verschob. Bei dem letzten aufgenommenen Spektrum wurde beobachtet, dass nur noch eine Resonanz bei der chemischen Verschiebung von 2.54 ppm vorhanden war. Demzufolge koordiniert das Acetonitrilmolekül nicht mehr an das Kupfer-Zentrum. Weil das NMR-Experiment in einem dicht abgeschlossenen Youngtube durchgeführt worden war, konnte eine Reaktion mit Luftsauerstoff, welcher das Kupfer(I) oxidieren würde, ausgeschlossen werden. Die Oxidation des Kupferzentrums lässt sich möglicherweise auf eine Disproportionierungsreaktion unter Ausbildung eines homoleptischen Cu^{II} -Komplexes zurückführen.

**Abbildung 12.18:** Zersetzung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ über 4 h in Aceton- d_6 bei -30 °C .

Im Anschluss wurde die Komplexlösung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ in Aceton mittels UV-vis-Spektroskopie über mehrere Stunden bei RT gemessen (Abbildung 12.19). Nach 5 min wurde ersichtlich, dass es zur Bildung des homoleptischen Cu^{II} -Komplexes kam. Bei der ersten Messung ($c = 1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$) lag ausschließlich der Cu^{I} -Komplex vor und zeigte keine Absorption im sichtbaren Bereich. Nach kurzer Zeit konnten zwei

neue Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 453$ und 677 nm beobachtet werden. Das UV-vis -Spektrum stimmt mit dem Spektrum der gezielt hergestellten Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ sowie mit der Cu^{II} -Spezies, die nach der thermischen Zersetzung von $\text{Cu}^{\text{II}}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo})$ -Verbindung (UV-vis Spektrum, Abbildung 20.7) entstanden ist, überein.

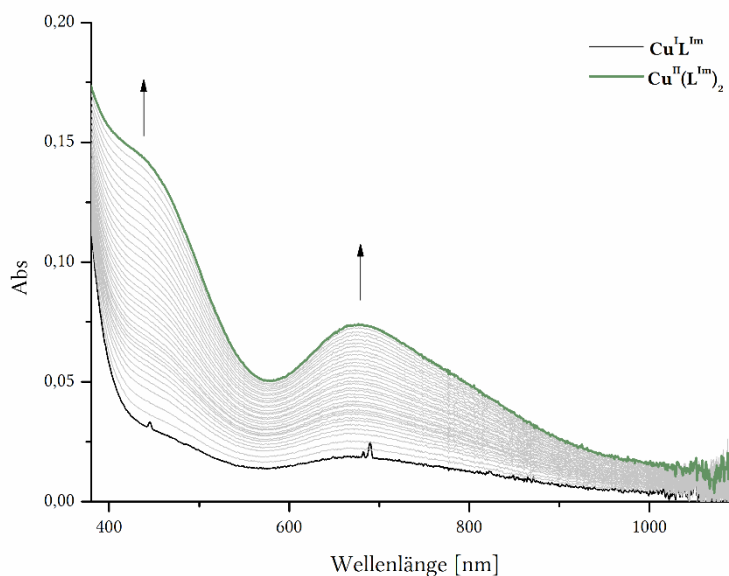
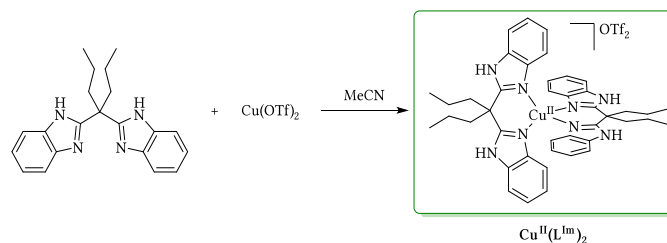


Abbildung 12.19: UV-vis-Spektrum der Zersetzung von CuL^{Im} in Aceton bei RT.

Die Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ wurde auch gezielt unter Laborbedingungen synthetisiert. In Schema 12.11 ist die Synthese der Cu^{II} -Verbindung aufgeführt.



Schema 12.11: Synthese des homoleptischen Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$.

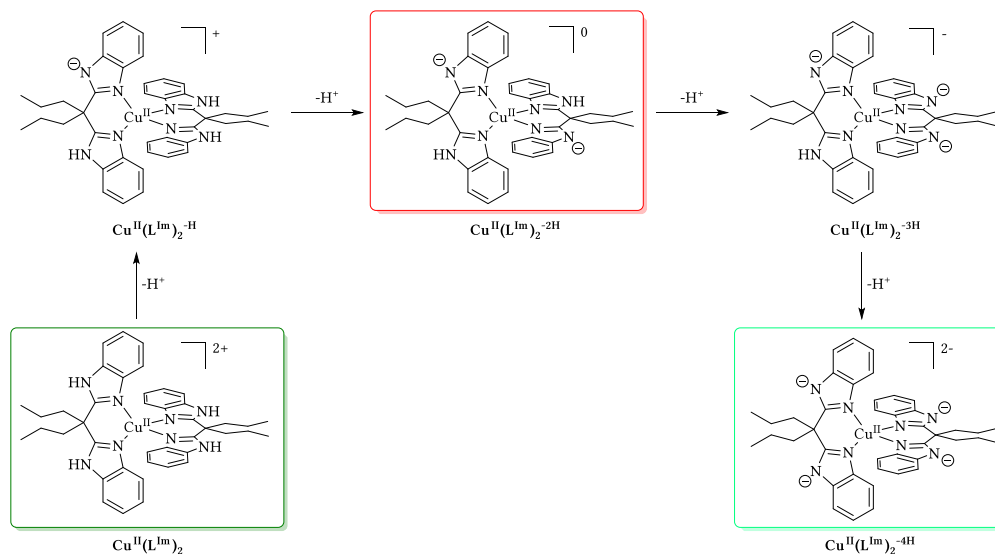
Anschließend wurden durch Gasdiffusion von Et_2O in eine gesättigte MeCN -Komplexlösung grüne Kristalle isoliert, an denen Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

Der entstandene Komplex kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Struktur stimmt mit dem zuvor isolierten Komplex nach der Oxidation überein.

Der bis(oxazolin)basierte Kupfer-Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ (Kapitel 9.8) zeigte trotz des paramagnetischen Verhaltens scharfe Signale, sodass diese den Protonen eindeutig zugeordnet werden konnten. Da sich die beiden Komplexe strukturell ähneln, wurde auch von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ ein paramagnetisches ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte jedoch verbreiterte Signale, die nicht klar zugeordnet werden konnten und somit keine weitere Aussage über Struktur zulassen.

UV-vis Titration mit Base

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ verfügt über vier Protonen, welche sich an den Stickstoffatomen des Imadazolringes befinden. Aus dem $\text{S}^{\text{P}}/\text{O}$ Gleichgewicht ist bekannt, dass diese N-Atome leicht de- bzw. protoniert werden können. Mit der UV-vis-Spektroskopie wurde die Veränderung der elektronischen Struktur durch die Deprotonierung detektiert (Kapitel 12.5). In Schema 12.12 sind mögliche Komplexe, ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ nach Zugabe von eins bis vier Äquivalent NaO*t*Bu entstehen könnten, dargestellt



Schema 12.12: Mögliche Komplexe nach der Zugabe von eins bis vier Äquivalent NaO*t*Bu.

In der Abbildung 12.13 (links) ist das UV-vis-Spektrum ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ M) der Deprotonierungsreaktion von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ in MeCN bei RT aufgeführt. Der Ausgangskomplex weist zwei Absorptionsmaxima auf, eines bei $\lambda_{\text{max}} = 402$ nm zu niedrigeren Energien verschoben und ein weiteres bei 677 nm. Die erste Bande ist wahrscheinlich auf einen LMCT-Übergang $\text{L} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ oder $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang zurückzuführen. Die zweite Absorption wurde durch einen $d\text{-}d$ -Übergang verursacht. Die Zuordnung der elektronischen Übergänge kann nur mit Hilfe ähnlicher homoleptischer Cu^{II} -Komplexe zugezogen werden.^[178,182,183] Bei der Deprotonierung war eine höhere Intensität der Absorptionsmaxima zu beobachten. Dieser Trend war besonders bei den höheren Konzentrationen der Deprotonierungsspezies festzustellen (Abbildung 12.20, rechts).

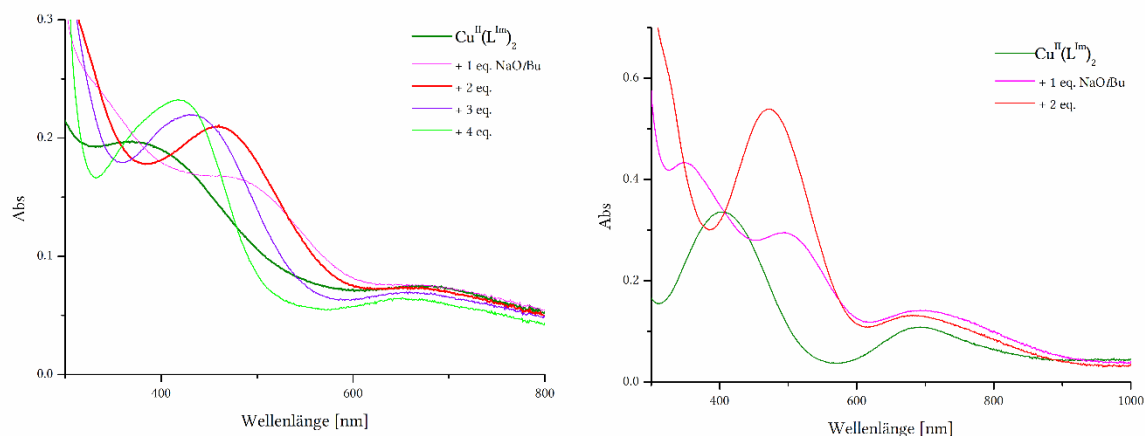


Abbildung 12.20: Links: UV-vis-Spektrum der Titration mit NaOtBu, jeweils 1.0 eq. Schritte, bis insgesamt 4 eq. ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ M), in MeCN bei RT. Rechts: UV-vis-Spektrum der Titration mit NaOtBu, jeweils 1.0 eq. Schritte, bis insgesamt 2 eq. ($c = 4.9 \cdot 10^{-4}$ M), in MeCN, bei RT.

Mit steigendem Deprotonierungsgrad nahm die Intensität der Absorptionsbande zu. Bei der vollständigen Deprotonierung des Komplexes war die Intensität der Absorptionsbande im Vergleich zu den anderen Spezies am höchsten. Die spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 12.9 zusammengefasst.

Tabelle 12.9: Spektroskopischen Daten der Deprotonierung des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2$ in MeCN ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ M) mit NaOtBu.

Spezies	Base [eq.]	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2$	0	402 (1906), 677 (763)
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2^{-\text{H}}$	1.0	348 (2295), 496 (1650), 677 (732)
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2^{-2\text{H}}$	2.0	462 (2197), 677 (732),
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2^{-3\text{H}}$	3.0	434 (2197), 677 (638)
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2^{-4\text{H}}$	4.0	421 (2342), 660 (653)

Nach vollständiger Deprotonierung von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2$ wurden grüne Kristalle mittels Gasphasendiffusion aus Et_2O in die MeCN-Komplexlösung isoliert. In Abbildung 12.21 ist die Festkörperstruktur des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2^{-4\text{H}}$ dargestellt. Der Ladungsausgleich erfolgte durch die an den Stickstoffatomen koordinierenden Natriumionen. Die Struktur besteht aus einem molekularen Netzwerk in dem jedes Natriumion von einem weiteren Cu^{II} -Komplex koordiniert wird. Die Qualität der Einkristalle war für die Verfeinerung der Strukturparameter nicht ausreichend, sodass keine Bindungslängen und -winkel verglichen werden können.

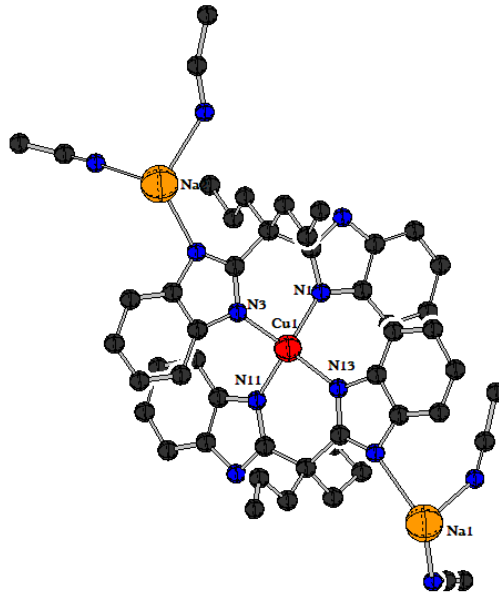
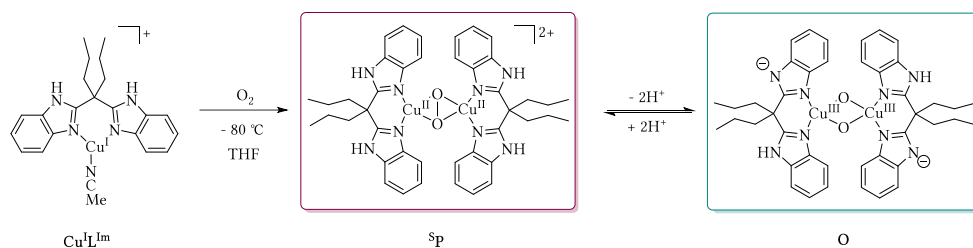


Abbildung 12.21: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LIm})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die zwei Natriumionen dienen als Ladungsausgleich.

13 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der imidazolbasierte Ligand L^{Im} in den Forschungsbereich der kupferbasierten Sauerstoffaktivierung eingeführt.

Es konnte die Cu^I -Verbindung $Cu^I L^{Im}$ synthetisiert, isoliert und röntgenkristallographisch sowie spektroskopisch charakterisiert werden. Weiterhin wurde die *side-on* μ - η^2 : η^2 -Dikupfer(II)-Spezies, mit Hilfe von Tieftemperatur-UV-vis-Experimenten nachgewiesen. Basierend auf diesen Ergebnissen konnten die kinetischen Parameter mit Hilfe der *stopped-flow* Methode ermittelt werden. Zukünftige Untersuchungen mittels Röntgenstrukturkristallographie, RAMAN-Spektroskopie sowie SQUID-Magnetometrie könnten zur Aufklärung der Festkörperstruktur beitragen.

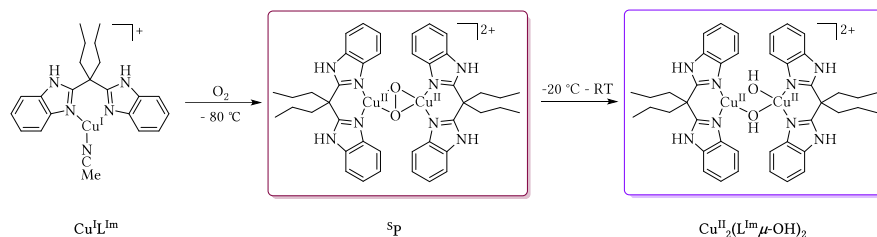


Schema 13.1: Sauerstoffaktivierung an $Cu^I L^{Im}$ und die Bildung der μ - η^2 : η^2 -Peroxidkupfer(II)-Spezies **SP**, sowie die Gleichgewichtsreaktion zur bis(μ -oxo)-Dikupfer(III)-Spezies **O**.

Durch die Deprotonierung der **SP**-Spezies wurde der Bis(μ -oxo)-Dikupfer(III)-Komplex synthetisiert und seine strukturelle Bindungsmodifikation mittels UV-vis-Spektroskopie bestätigt. In zukünftigen Experimenten könnte die Festkörperstruktur mit Hilfe RAMAN-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen könnten in weiteren *stopped-flow* Untersuchungen die kinetischen Parameter, wie Aktivierungsenthalpie und -entropie, des **O**-Komplexes ermittelt und mit der **SP**-Verbindung verglichen werden.

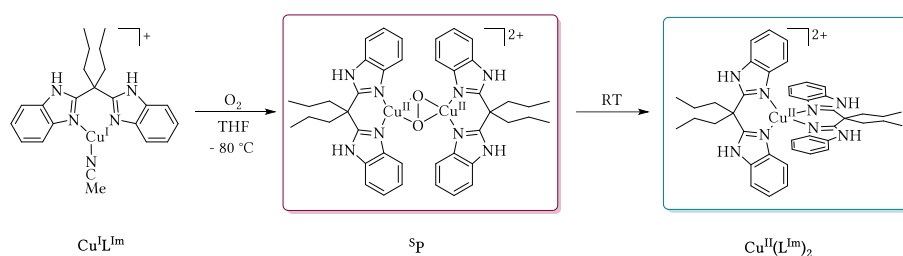
Die Besonderheit dieser Cu_2O_2 -Intermediate ist, dass das **SP/O**-Gleichgewicht durch die Änderung des pH-Wertes gesteuert werden kann. Darüber hinaus zeigte das System bei mehrmaliger De- bzw. Protonierung ein reversibles Verhalten. Durch abwechselnde Zugabe von Base oder Säure konnte die Reversibilität bestätigt werden.

Im Vergleich zu dem strukturell verwandten R_2H_2 box Ligandsystem wurden unterschiedliche thermische Zersetzungsprodukte nachgewiesen bzw. isoliert, abhängig von Lösungsmitteln. Wie zum Beispiel die Hydroxo-Spezies $Cu^II_2(L^{Im}\mu-OH)_2$, diese konnte nur in der Acetonlösung beobachtet werden.



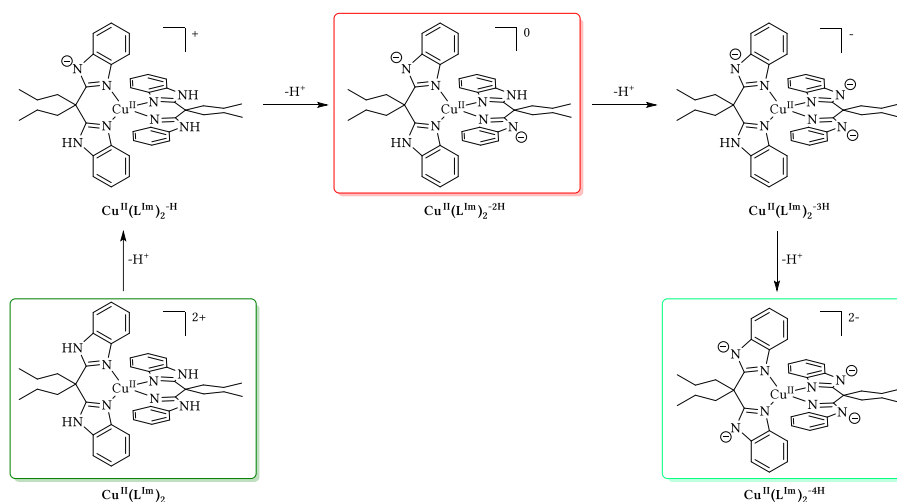
Schema 13.2: Übersicht des Reaktionsverlaufs der Oxygenierung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ und die entstandene Cu^{II} -Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}}\mu\text{-OH})_2$.

Des Weiteren konnte die homoleptische Cu^{II} -Verbindung $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ nach der temperaturabhängigen Zersetzung der $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Dikupfer(II)-Spezies in THF nachgewiesen werden. In weiteren Versuchen wurde diese Verbindung ebenso gezielt synthetisiert, isoliert und vollständig charakterisiert



Schema 13.3: Übersicht des Reaktionsverlaufs der Oxygenierung des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ und die dabei entstandener thermischer Zersetzungsprodukt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$.

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ weckt ein großes Interesse, da dieser bis zur vierfach deprotoniert werden kann. In weiteren Arbeiten sollten die unterschiedliche Deprotonierungstufen (Schema 13.4) synthetisiert und analysiert werden.



Schema 13.4: Übersicht Möglicher Komplexe nach den unterschiedlichen Deprotonierungstufen.

Durch detaillierte UV-vis-Titration mit unterschiedlichen Basen könnten möglicherweise die Übergänge zwischen einzelnen Deprotonierungstufen gezeigt werden. Darüber hinaus könnte das reversible Verhalten durch Protonierung mit der passenden Säure überprüft werden. Da die O-Spezies durch die Zugabe von HLut zum sp -Komplex protoniert wurde, bleibt zu untersuchen ob sich der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2^{-4\text{H}}$ Komplex auch zu $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ zurück protonieren lässt. Die geometrische Änderung der Komplexe

$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2^{\text{-XH}}$ (X = 0–4) könnten nach ihrer Isolation mittels ESR-Spektroskopie untersucht werden. Mit Hilfe von Cyclovoltammetrie besteht die Möglichkeit das elektrochemische Verhalten der Komplexe zu analysieren.

IV. Experimentalteil

14 Arbeitstechniken und analytische Methoden

Alle luft- und wasserempfindlichen Reaktionen wurden unter Standard-Schlenk-Bedingungen und mit Vakuumlinientechnik unter Stickstoffatmosphäre oder in der Glovebox durchgeführt. Es wurden Standard-Glasgeräte benutzt, die vor Gebrauch ausgeheizt und unter Vakuum abgekühlt wurden.

Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden von Herstellern ACROS, Aldrich, Deutero, Fluka und Merck bezogen. Die Verbindungen **H₁Box**^[204], 2,2-Dipropylmolonitril^[236], **L_{1m}**^[235], und HBArF^[252] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Analytischen Labor im Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen durchgeführt. Der Anteil von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde an einem Elementar *vario* EL III bestimmt.

Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem *Agilent Cary 630* FTIR Spektrometer aufgenommen. Zur Messung wurde die Substanz auf eine Fläche positioniert und mit Diamant-ATR-Einheit in Kontakt gebracht. Die Wellenzahlen sind für starke (s), mittlere (m), schwache (w) und breite Banden (br) angegeben.

Kristallstrukturbestimmung

Einkristalle von geeigneter Größe wurden unter Mineralöl auf einer Glasfaser befestigt, auf 133 K abgekühlt und danach im Röntgenstrahl zentriert. Die Ermittlung der Kristallstruktur und die Datensammlung für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erfolgten auf dem Diffraktometer STOE IPDS II mit Image-Plate-Detektor (graphit-monochromatisierte MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) im ω -Scan-Modus. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden mit Programmen SHELXS-97 und SHELXL-97^[253] vorgenommen.

Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden mit einem *Bruker* HTC Ultra Spektrometer oder mit einem *Bruker* MaXis (ES-QTOF-MS) aufgenommen, wobei die Ionisierung auch durch Elektrospray erfolgte. Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils bei den Substanzen angegeben.

NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer *Bruker* Avance 400 oder 500 (¹H: 500 MHz) gemessen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und beziehen sich auf den externen Standard TMS. Als interne Referenz dienen die Restprotonensignale des deuterierten Lösungsmittels. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Die Multiplizitäten der Signale wurden wie folgt angegeben: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m) und breite Signale (br).

Verwendete Lösungsmittel, Betriebsfrequenzen und Temperaturen abweichend von RT sind jeweils bei den Versuchsbeschreibungen angegeben.

UV/vis-Spektroskopie

UV/vis-Spektren wurden mit einem mobilen UV/vis-Spektrometer *Varian Cary 60* aufgenommen. Messungen mit dem *Varian*-Gerät erfolgten in einer Quarzküvette mit 1 cm Schichtdicke. Der Extinktionskoeffizient ε wurde aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz nach $\varepsilon = E/(c \cdot d)$ (mit E = Extinktion, d = Schichtdicke, c = Konzentration) abgeleitet und hat die Einheit $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Elektrochemie

Cyclovoltametriemessungen wurden unter Inertbedingungen mit dem Potentiostat *Gamry Interface 1000b* und der Software *Gamry Framework* durchgeführt. Die Messungen wurden bei RT in THF in 0.1 M $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ als Leitsalz gemessen. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode verwendet, als Gegenelektrode eine Platinelektrode und als Referenz eine Silberelektrode. Ferrocen wurde als interner Standard nach der Messung hinzugegeben und die Potentialle relativ zu $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+ / [\text{Cp}_2\text{Fe}]$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ referenziert.

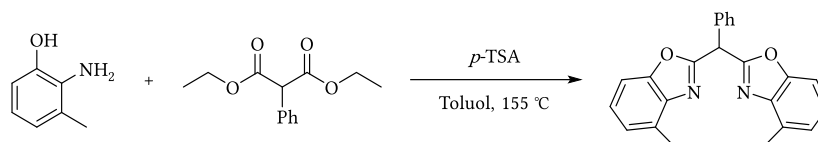
Während der elektrochemischen Untersuchungen aufgenommene UV-vis Spektren wurden mittels *BWETek Exemplar LS Spectrophotometer* detektiert. Spektren wurden mit der Software *BWSpeck* ausgewertet.

ESR Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren wurden an einem CW-ESR-Spektrometer *Bruker ELEXSYS E500* mit einer Spektrometerfrequenz um 9.4 GHz detektiert. Die Temperatur wurde mit dem Kryostaten von *Oxford Instruments Helium* (ESP910) und *Oxford* Temperaturregler (ITC-4) eingestellt. Simulationen wurden mit Easy-Spin oder *XSophe* Software erstellt.

15 Ligandsynthese und organische Verbindungen

15.1.1 2,2'(Phenylmethylene)bis(4-methylbenzo[d]oxazol)



Diethylphenylmalonat (2.02 mL, 9.35 mmol, 1.00 eq.) und 2-Amino-3-methyl-phenol (2.30 g, 18.7 mmol, 2.00 eq.) wurden zusammen mit *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (162 mg, 10 mol%) in 60 mL Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Wochen unter Rückfluss erhitzt, wobei das bei der Reaktion entstandene Wasser und Ethanol mit Hilfe eines Wasserabscheiders entfernt wurden. Die Aufreinigung des Produkts erfolgte durch Säulenchromatographie (1:9 Ethylacetat/Pentan) an Silicagel. Anschließend wurde der Ligand mit kaltem MeCN (3 × 25 ml) gewaschen. Durch Umkristallisation in Ethanol konnte die Zielverbindung als weißer nadelförmiger Feststoff (1.19 g, 3.36 mmol, 36 %) isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.66 – 7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.40 – 7.28 (m, 5H, backbone-Ph-H²), 7.20 (dd, J = 8.0, 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 – 7.07 (m, 2H, Ar-H), 6.22 (s, 1H, H^{back}), 2.52 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈): δ = 163.08 (C2), 152.17 (C4), 141.72 (C3), 136.23 (C9), 131.77 (C8), 130.34 (C10), 129.70 (C11), 129.13 (C12), 125.39 (C6), 125.85 (C7), 108.90 (C5), 47.56 (C1), 16.59 (CH₃).

¹⁵N-NMR (30 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -163.4 (C=N).

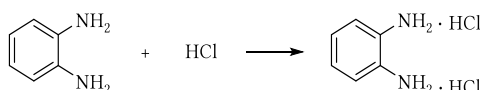
MS (EI, MeCN): m/z (%) = 355 (100) [M+H]⁺, 377 (30) [M+Na]⁺, 731 (18) [2M+Na]⁺.

EA (%) für (C₂₃H₁₈N₂O₂): ber. C 77.95, H 5.12, N 7.90; exp. C 76.24, H 5.34, N 7.60.

UV/vis (THF): λ_{max} , nm ($\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 275, (26100), 280 (27200), 368 (500).

IR (ATR): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 3033 (w), 2961 (br, C-H), 1605 (m, C=N), 1566 (m, C-O), 1494 (m), 1455 (m), 1182 (m), 1067 (m), 1032 (m), 975 (m), 884 (m), 777 (s), 751 (s), 703 (s), 507 (m).

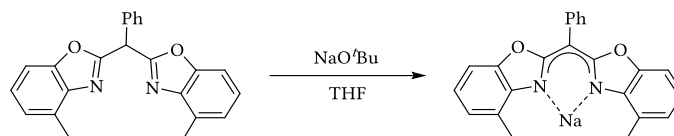
15.1.2 *o*-Phenylendiamin Dihydrochlorid



o-Phenylendiamin (12.01 g, 111.0 mmol, 1.00 eq.) wurde mit konzentrierter HCl (24.00 ml, 21.88 g, 222.0 mmol, 2.00 eq.) umgesetzt und bei RT 24 h gerührt. Anschließend wurde der weiße Feststoff abfiltriert und mit konzentrierter HCl (15 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum konnte die Zielverbindung in guten Ausbeuten (16.50 g, 91 mmol, 82%) isoliert werden.

16 Komplexsynthese

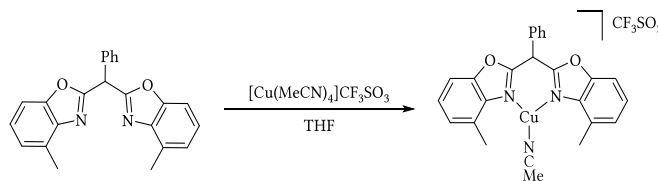
16.1.1 Na(L^{Box})-H



Der Ligand **L^{Box}** (10.0 mg, 28.2 μmol , 1.00 eq.) und NaO^tBu (2.71 mg, 28.2 μmol , 1.00 eq.) wurden in jeweils 2 mL trockenem THF gelöst. Die Lösung des Liganden wurde zu der NaO^tBu-Lösung gegeben, wobei eine Gelbfärbung der Lösung zu beobachten wurde. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt und die Zielverbindung konnte als gelber Feststoff isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.41 – 7.36 (m, 2H, Ar-H), 7.25 – 7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.10 – 7.06 (m, 1H, Ph-H), 6.83 (m, 2H, Ph-H), 6.76 (m, 2H, Ph-H), 6.64 (t, J = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 2.47 (s, 6H, CH₃).

16.1.2 CuL^{Box}



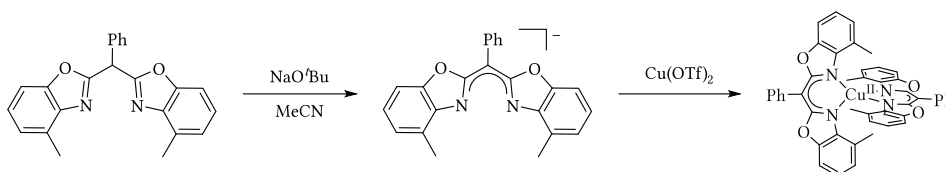
Der Ligand **L^{Box}** (10 mg, 28.8 μmol , 1.00 eq.) wurde in trockenem THF (3 ml) gelöst und mit [Cu(MeCN)₄]OTf versetzt. Die Reaktionslösung wurde 1 d bei RT gerührt und anschließend abfiltriert. Die Zielverbindung konnte durch Diffusion von Et₂O bei –30°C nach dem Waschen mit Et₂O (2 × 1 mL) und Trocknen unter Vakuum als farbloser kristalliner Feststoff isoliert werden. (5.7 mg, 9.4 μmol , 57 %).

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.72 – 7.64 (m, 1H, Ph-H³), 7.43 (ddd, 1H, J = 8.2, 1.1, 0.7 Hz, Ar-H_c), 7.38 – 7.28 (m, 5H, Ph-H_b^{1,2}), 6.51 (s, 1H, H^{back}), 2.94 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.28 (s, 3H, CH₃CN).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₆): δ (ppm) = 163.26 (C2), 150.79 (C4), 138.24 (C3), 136.20 (C8), 132.07 (C12), 130.32 (C11), 129.71 (C9), 129.71 (C9), 129.20 (C10), 127.46 (C7), 126.98 (C6), 117.70 (CNCH₃), 108.95 (C5), 45.48 (C1), 17.13 (CH₃), 1.44 (CNCH₃).

IR (ATR): $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) = 2994 (w), 2920 (w), 2167 (w), 1600 (m), 1569 (s), 1498 (w), 1452 (m), 1416 (w), 1278 (s), 1249 (s), 1224 (s), 1187 (m), 1150 (s), 1073 (m), 1030 (s), 896 (m), 775 (m), 748 (s), 714 (m), 636 (s), 573 (m), 517 (s).

16.1.3 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$



Der Ligand L^{Box} (150 mg, 0.42 mmol, 2.00 eq.) wurde in 5 mL trockenem THF gelöst. Danach wurde die Lösung zu NaOtBu (41 mg, 0.42 mmol, 2.00 eq.) dazugegeben. Nach dem die Lösung 30 min bei RT gerührt worden war, wurde $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (77 mg, 0.21 mmol, 1 eq.) hinzugefügt. Sofort fiel ein roter Feststoff aus. Die Suspension wurde 1d bei RT gerührt. Nach der Filtration und Waschen mit MeCN ($5 \times 2 \text{ mL}$) konnte das Produkt (112 mg, 0.14 mmol, 66 %) isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = -28.21 (s, 2H, H_b), -4.68 (s, 2H, H^2), -1.67 (s, 2H, H^1), 14.33 (2H, H), 15.66 (2H, H^3), 29.97 (2H, H), 32.94 (6H, CH_3).

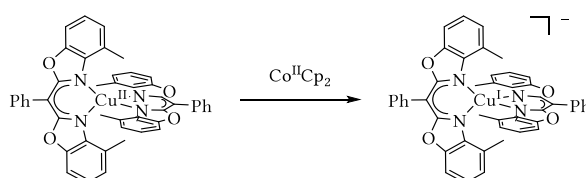
MS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 770 (100) [$\text{CuL}_2 + \text{H}$]⁺.

IR (ATR): $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 1595 (w), 1552 (w), 1477 (s), 1456 (m), 1436 (s), 1337 (m), 1290 (m), 1247 (s), 1215 (m), 1073 (m), 1011 (s), 925 (m), 844 (m), 729 (m), 687 (s).

UV/vis (THF): λ_{max} , nm ($\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 324 (27462), 390 (69941), 436 (5593), 542 (2412), 1000 (3870).

ESR (THF, 140 K): $g_1 = 2.18$, $g_2 = 2.11$, $g_3 = 2.04$, $A_{\text{Cu}} = 76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{N}} = 12 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

16.1.4 $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$



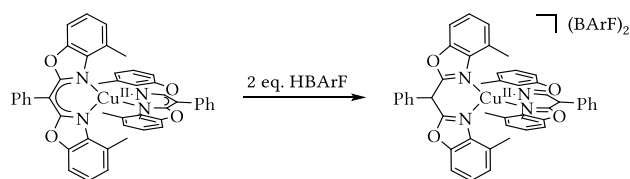
Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ (5.00 mg, 6.49 μmol , 1.00 eq.) wurde in 2 mL trockenem THF gelöst. Danach wurde die Reaktionslösung mit CoCp_2 (1.23 mg, 6.49 μmol , 1.00 eq.) versetzt. Die gelbe Lösung wurde 1 h bei RT gerührt.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 7.53 (d, 2H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, Ph- H^3), 7.31 (t, 2H, $J = 7.6 \text{ Hz}$, Ph- H^2), 7.13 (t, 1H, $J = 7.4 \text{ Hz}$, Ph- H^1), 6.80 (dd, 2H, $J = 6.2, 2.6 \text{ Hz}$ Ar- H_c), 6.65 – 6.45 (m, 4H, Ar- $\text{H}_{a,b}$), 2.45 (s, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 167.07 (C2), 149.70 (C4), 143.25 (C3), 140.41 (C9), 134.01 (C10), 128.08 (C11), 126.01 (C8), 125.07 (C6), 125.06 (C12), 118.81 (C7), 105.76 (C5), 76.10 (C1), 17.97 (CH_3).

UV/vis (THF): λ_{max} , nm ($\epsilon/M^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 342, (43033), 435 (45539).

16.1.5 Cu^{II}(L^{Box})₂·2H

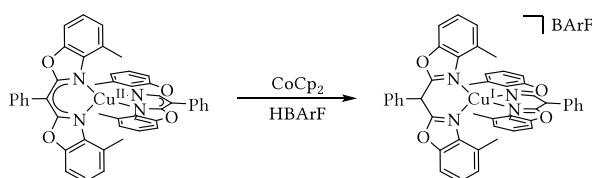


Der Komplex Cu^{II}(L^{Box})₂·2H (5.00 mg, 6.49 μmol, 1.00 eq.) wurde in 2 mL trockenem THF gelöst. Danach wurde die Reaktionslösung mit HBARf (13.43 mg, 13.26 μmol, 2.00 eq.) versetzt. Die Lösung verfärbte sich violett und wurde 5 min bei RT gerührt.

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = -130.90 (s, 2H, H_b), -67.61 (s, 2H, H²), -58.92 (s, 1H, H¹), 11.97 (s, 1H, H^{back}), 16.36 (s, 2H, H), 51.13 (2H, H³), 54.92 (2H, H), 82.64 (6H, CH₃).

UV/vis (THF): λ_{max}, nm (ε/M⁻¹cm⁻¹) = 379, (53502), 590 (7189), 743 (3650), 1008 (1554).

16.1.6 Cu^I(L^{Box})₂



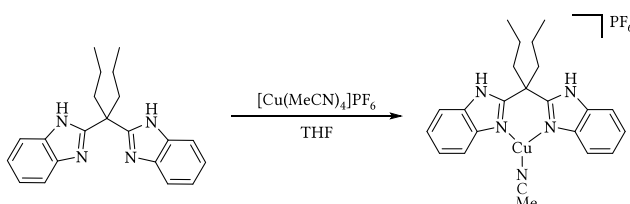
Der Komplex Cu^{II}(L^{Box})₂·2H (5.00 mg, 6.49 μmol, 1.00 eq.) wurde in 2 mL trockenem THF gelöst. Danach wurde die Reaktionslösung mit HBARf (13.43 mg, 13.26 μmol, 2.00 eq.) versetzt und anschließend wurde CoCp₂ (1.23 mg, 6.49 μmol, 1.00 eq.) dazugegeben. Die Lösung verfärbte sich grün und wurde 5 min bei RT gerührt.

¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 7.55 – 7.51 (m, 2H, Ph-H³), 7.45 (d, 2H, J = 8.2 Hz, Ph-H_c), 7.34 – 7.26 (m, 5H, Ph-H_b^{1,2}), 7.18 (d, 2H, J = 7.5 Hz Ar-H_a), 6.56 (s, 1H, H^{back}), 2.52 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d₈): δ (ppm) = 163.36 (C2), 151.56 (C4), 136.66 (C3), 136.27 (C8), 131.04 (C10), 129.69 (C11), 128.81 (C12), 126.66 (C6), 124.49 (C7), 122.32 (C9), 109.41 (C5), 46.49 (C1), 15.73 (CH₃).

UV/vis (THF): λ_{max}, nm (ε/M⁻¹cm⁻¹) = 388, (45551), 555 (sh) (2419).

16.1.7 Cu^IL^{Im}



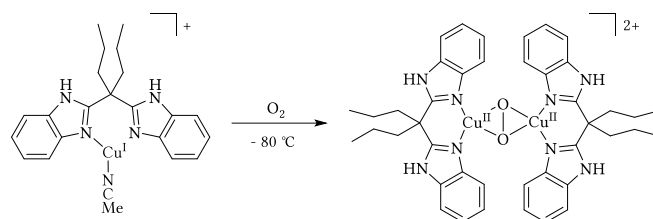
Der Ligand **L^{Im}** (50.00 mg, 0.15 mmol, 1.00 eq.) wurde in THF (4 mL) gelöst und anschließend mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ (56.09 mg, 0.15 mmol, 1.00 eq.) versetzt. Die gelbe Lösung wurde 3 h bei RT gerührt und der dabei entstandene Feststoff abfiltriert. Durch Diffusion von Et₂O in die Reaktionslösung bei RT konnten farblose Kristalle isoliert werden. Das Produkt wurde mit Et₂O (3 × 1 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (500 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 12.60 (s, 2H, NH), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-H), 7.65 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, Ar-H), 7.50 – 7.32 (m, 4H, Ar-H), 2.64 (s, 3H, CH₃CN), 2.51 (s, br, 4H, CH₂), 0.82 (s, br, 4H, CH₂), 0.70 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = 155.71 (C2), 141.00 (C4), 133.24 (C3), 133.10 (C12), 125.34 (C7), 123.78 (C6), 118.70 (C8), 112.70 (C5), 49.18 (C1), 45.98 (C9), 19.06 (C10), 13.76 (C11), 2.60 (CNCH₃).

¹⁵N-NMR (30 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) = -253.73 (NH).

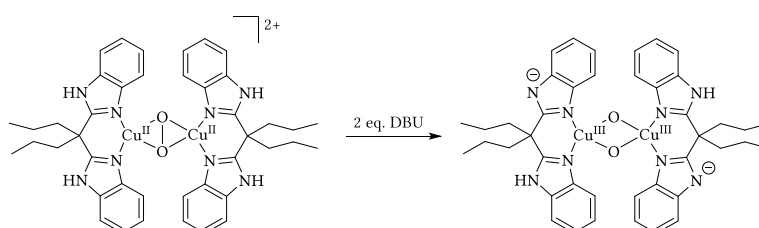
16.1.8 μ-η²:η²-Peroxidokupfer(II)-Komplex (SP)



Der Komplex **Cu^IL^{Im}** (1.52 mg, 2.58 μmol) wurde in Aceton/THF (1:2) (1mL) gelöst und mit THF auf *c* = 1.04·10⁻⁴ M verdünnt. Die farblose Lösung wurde auf -80 °C abgekühlt. Anschließend wurde der trockene Sauerstoff durch die Reaktionslösung geleitet und Bildung des μ-η²:η²-Peroxidokupfer(II)-Komplex mittels UV-vis-Spektroskopie verfolgt.

UV/vis (Aceton/THF): λ_{max}, nm (ε/M⁻¹cm⁻¹) = 333, (11182), 490 (444).

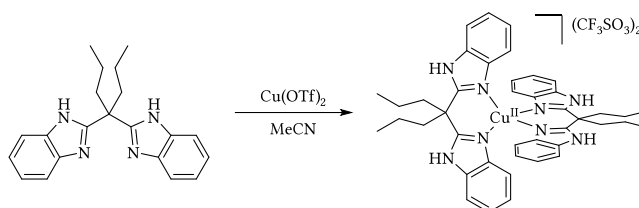
16.1.9 bis(μ-oxo)-Dikupfer(III)-Spezies (O)



Der Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ (1.52 mg, 2.58 μmol) wurde in Aceton/THF (1:2) (1mL) gelöst und auf $c = 1.04 \cdot 10^{-4}$ M verdünnt. Die farblose Lösung wurde auf -80 °C abgekühlt. Anschließend wurde der Sauerstoff durch die Reaktionslösung geleitet und mit DBU-Lösung (2 eq.) versetzt.

UV/vis (Aceton/THF): λ_{max} , nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 380 (8319), 580 (578).

16.1.10 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$



Kupfer(II)-triflat (26.90 mg, 74.1 μmol , 1.00 eq.) wurde in MeCN (2.5 mL) gelöst und mit dem Liganden L^{Im} (50.01 mg, 150 μmol , 2.02 eq.) versetzt. Das Gemisch wurde 1 d bei RT gerührt und die dunkel grüne Lösung filtriert. Durch Diffusion aus MeCN/ Et_2O konnten grüne Kristalle isoliert werden, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die erhaltenen grünen Kristalle (8 mg, 11.0 μmol , 14 %) wurden mit Et_2O (20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

MS (ESI⁺, THF): m/z (%) = 363 (100) $[\text{M}]^{2+}$, 726 (10) $[\text{M}-\text{H}]^+$.

IR (ATR): $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 3167 (w), 3106 (w), 3032.5 (w), 2966 (m), 2875 (w), 1453 (m), 1293 (m), 1276 (m), 1225 (s), 1162 (s), 1028 (s), 736 (s).

UV/vis (MeCN): λ_{max} , nm ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 402 (1906), 677 (763).

17 DFT-Rechnungen

Alle Berechnungen wurden durch Dr. Sebastian Dechert mittels der Software *Orca 4.2.1* durchgeführt.^[254] Die Geometrieoptimierung und Frequenzberechnungen wurden ausgehend von den kristallographischen Daten des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ mittels BP86-Funktional, def2-TZVP Basissatz^[255,256], RI-Näherung unter Verwendung von def2/J Basissatz, D3-Dispersionskorrektur von Grimme mit Becke-Johnson-Dämpfung^[257] durchgeführt. Alle anderen Berechnungen wurden mit den optimierten Koordinaten oder Koordinaten aus kristallographischen Daten mit dem B3LYP-Funktional und der RIJCOSX-Näherung mit denselben Basissätzen und Dispersionskorrekturen wie oben angegeben durchgeführt. TD-DFT-Berechnungen wurden auf dem B3LYP/def2-TZVP-Theorieniveau (einschließlich 80 Zustände) ermittelt. Die Molekülstrukturen wurden unter Verwendung des *conductor-like polarizable continuum mode* (CPCM) mit Standardeinstellungen für THF berechnet.

Tabelle 17.1: Ausgewählte Zustände, Energien, Wellenlängen, Oszillatorstärken und Energiebeiträge von elektronischen Übergängen des $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ aus TD-DFT-Berechnung (H = HOMO, L = LUMO).

Zustand	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Ausgewählte Energiebeiträge
1	26412.9	378.6	1.052880809	H → L
2	24856.7	402.3	0.292161781	H → L+1
3	24072.6	415.4	0.025687263	H → L+2
4	30082.4	332.4	0.020432747	H → L+3
5	30972.7	322.9	0.053954202	H → L+4
6	33442.8	299.0	0.001712538	H → L+5

Tabelle 17.2: Ausgewählte Zustände, Energien, Wellenlängen, Oszillatorstärken und Energiebeiträge (nach *Löwdin* reduzierte Orbitalpopulationen pro MO) von elektronischen Übergängen des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ aus TD-DFT-Berechnung (H = HOMO, L = LUMO).

Zustand	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Ausgewählte Energiebeiträge
3	10772.3	928.3	0.083089236	H-12 (b) (52% Cu) → L (b) (45% Cu), H-1 (b) (28% Cu) → L (b) (45% Cu)
7	17200.9	581.4	0.035872026	H-2 (b) (0% Cu) → L (b) (45% Cu)
8	19729.9	506.8	0.024283942	H-16 (b) (76 % Cu) → L (b) (45% Cu), H-3 (b) (4% Cu) → L (b) (45% Cu)
12	20642.4	484.4	0.013344421	H-7 (b) (0% Cu) → L (b) (45% Cu)
15	20936.1	477.6	0.012684700	H-8 (b) (4% Cu) → L (b) (45% Cu)
19	27031.9	369.9	0.113376940	H-1 (a) (3% Cu) → L (a) (0% Cu), H (b) (3% Cu) → L+1 (b) (0% Cu)
21	27128.8	368.6	0.178877310	H (a) (3% Cu) → L+1 (a) (2% Cu), H (b) (3% Cu) → L+1 (b) (0% Cu)
22	27472.5	364.0	0.359893320	H-1 (a) (3% Cu) → L+1 (a) (2% Cu), H-1 (b) (28% Cu) → L+1 (b) (0% Cu), H (b) (3% Cu) → L+2 (b) (2% Cu)
27	29918.2	334.2	0.357124337	H-1 (b) (28% Cu) → L+2 (b) (2% Cu)

28	30181.6	331.3	0.724302015	H-1 (b) (28% Cu) → L+1 (b) (0% Cu)
35	30144.5	331.7	0.178530114	H-1 (a) (3% Cu) → L+3 (a) (0% Cu), H (a) (3% Cu) → L+2 (a) (0% Cu), H (b) (3% Cu) → L+4 (b) (0% Cu)

Tabelle 17.3: Ausgewählte Zustände, Energien, Wellenlängen, Oszillatorstärken und Energiebeiträge (nach *Löwdin* reduzierte Orbitalpopulationen pro MO) von elektronischen Übergängen des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ aus TD-DFT-Berechnung (H = HOMO, L = LUMO).

Zustand	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Ausgewählte Energiebeiträge
3	20268.5	493.4	0.124330562	H-1 (53% Cu) → L (0% Cu), H (46% Cu) → L+1 (3% Cu)
4	20384.0	490.6	0.150663151	H-1 (53% Cu) → L+1 (3% Cu), H (46% Cu) → L (0% Cu)
6	22759.9	439.4	0.165355060	H-1 (53% Cu) → L+2 (0% Cu), H (46% Cu) → L+3 (0% Cu)
27	28994.1	344.9	0.120837101	H-4 (36% Cu) → L (0% Cu), H (46% Cu) → L+9 (0% Cu)
29	29299.9	341.3	0.162590154	H-4 (36% Cu) → L+1 (3% Cu), H-1 (53% Cu) → L+9 (0% Cu)
32	29745.3	336.2	0.604523094	H-4 (36% Cu) → L (0% Cu), H (46% Cu) → L+9 (0% Cu)
33	29778.7	335.8	0.538803715	H-4 (36% Cu) → L+1 (3% Cu), H-1 (53% Cu) → L+9 (0% Cu)
36	29801.9	335.5	0.138251625	H-2 (30 % Cu) → L+2 (0% Cu)

Tabelle 17.4: Ausgewählte Zustände, Energien, Wellenlängen, Oszillatorstärken und Energiebeiträge (nach *Löwdin* reduzierte Orbitalpopulationen pro MO) von elektronischen Übergängen des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ aus TD-DFT-Berechnung (H = HOMO, L = LUMO).

Zustand	Energie [cm ⁻¹]	Wellenlänge [nm]	Oszillatorstärke	Ausgewählte Energiebeiträge
3	8411.2	1188.9	0.113135012	H-1 (b) (57% Cu) → L+1 (b) (24 % Cu), H (b) (49% Cu) → L (b) (7% Cu)
5	13690.1	730.5	0.034006272	H-13 (b) (79% Cu) → L+1 (b) (24 % Cu), H-3 (b) (6% Cu) → L+1 (b) (24% Cu), H-2 (b) (0% Cu) → L (b) (7% Cu)
6	13845.3	722.3	0.013797171	H-2 (b) (0% Cu) → L (b) (7% Cu)
7	14438.1	692.6	0.051516194	H-3 (b) (6% Cu) → L (b) (7% Cu)
14	17248.6	579.8	0.126728540	H-6 (b) (1% Cu) → L (b) (7% Cu)
16	17196.7	581.5	0.118367449	H-8 (b) (0% Cu) → L (b) (7% Cu)
22	19061.6	524.6	0.049057393	H-13 (b) (79% Cu) → L+1 (b) (24% Cu), H-3 (b) (6% Cu) → L+1 (b) (24% Cu)
25	19936.3	501.6	0.036563665	H-7 (b) (0% Cu) → L+1 (b) (24% Cu)
33	26185.9	381.9	0.224346784	H-1 (a) (4% Cu) → L (a) (0% Cu), H (a) (6% Cu) → L+1 (a) (3% Cu), H (b) (49% Cu) → L+3 (b) (3% Cu)
34	26362.7	379.3	0.340997129	H-1 (a) (4% Cu) → L+1 (a) (3% Cu), H (a) (6% Cu) → L (a) (0% Cu), H (b) (49% Cu) → L+2 (b) (0% Cu)
39	29549.0	338.4	0.288544050	H (b) (49% Cu) → L+3 (b) (3% Cu)
40	29813.5	326.6	0.442486132	H (b) (49% Cu) → L+2 (b) (0% Cu)
43	31354.8	318.9	0.104152913	H-1 (a) (4% Cu) → L+2 (a) (0% Cu), H (a) (6% Cu) → L+3 (a) (0% Cu)

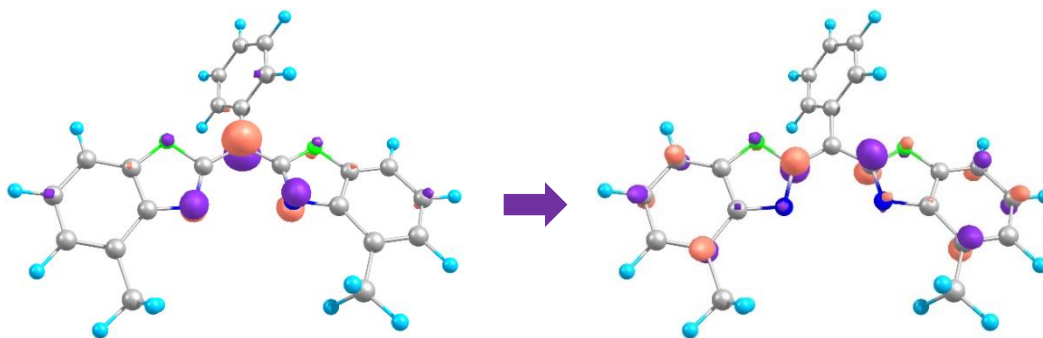


Abbildung 17.1: Berechnete Orbitale mit großen Beiträgen des Zustand 1 von $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ $\text{H} \rightarrow \text{L}$ Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün.

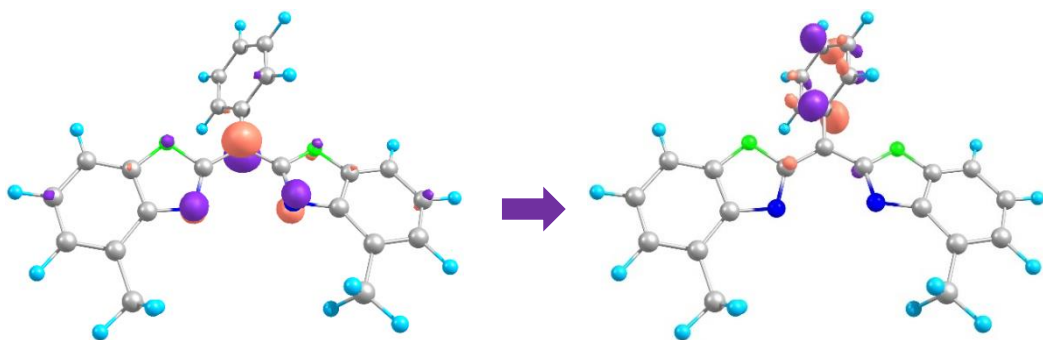


Abbildung 17.2: Berechnete Orbitale mit großen Beiträgen des Zustand 2 von $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ $\text{H} \rightarrow \text{L}+1$ Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün.

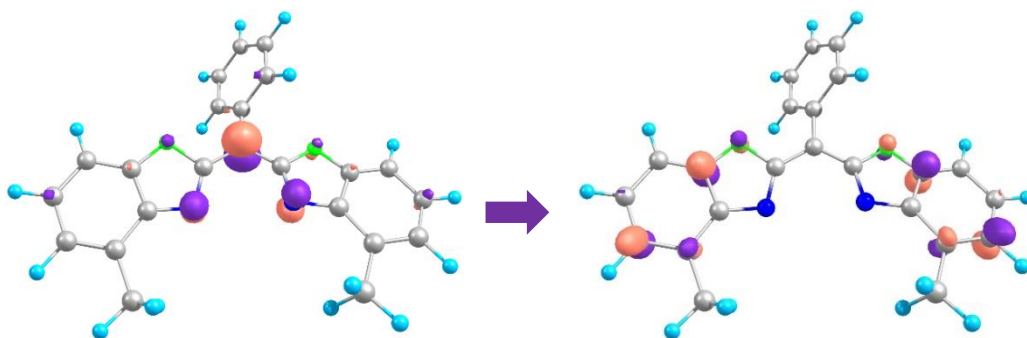


Abbildung 17.3: Berechnete Orbitale mit großen Beiträgen des Zustand 5 von $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$ $\text{H} \rightarrow \text{L}+4$ Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün.

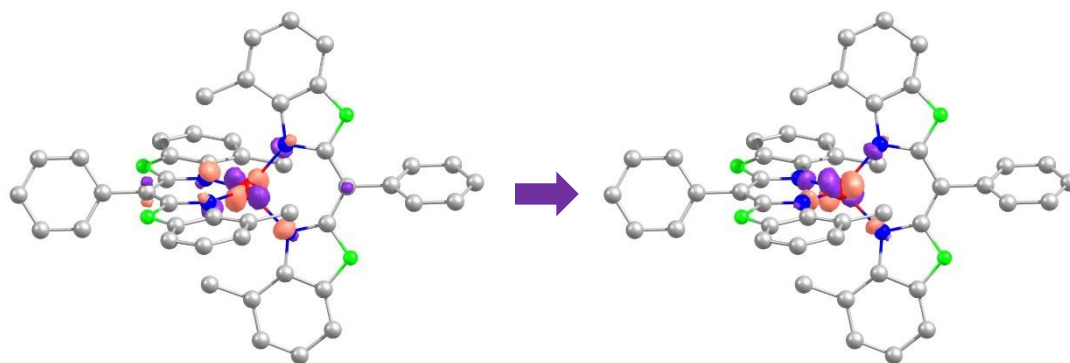


Abbildung 17.4: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 3 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ $\text{H}-12$ (b) (52% Cu) \rightarrow L (b) (45% Cu), H (b) (54% Cu), Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

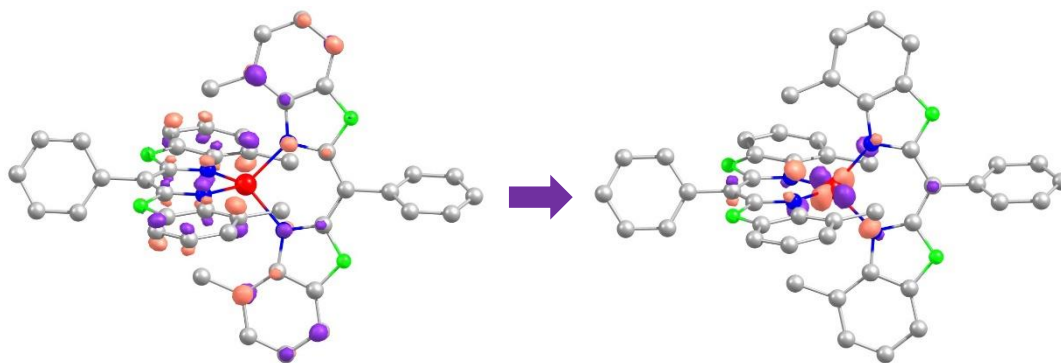


Abbildung 17.5: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 7 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ H-2 (b) (0% Cu) \rightarrow L (b) (45% Cu),
Umrisslinienwert = 0.06, 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

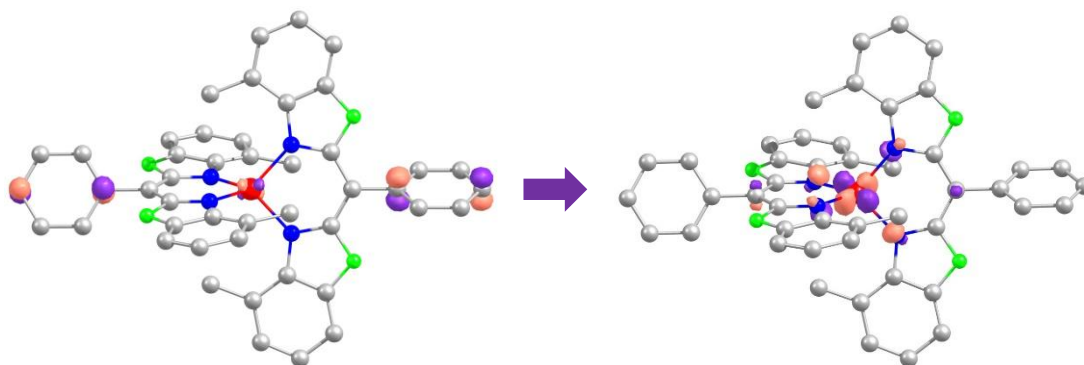


Abbildung 17.6: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 15 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$ H-8 (b) (4% Cu) \rightarrow L (b) (45% Cu).
Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

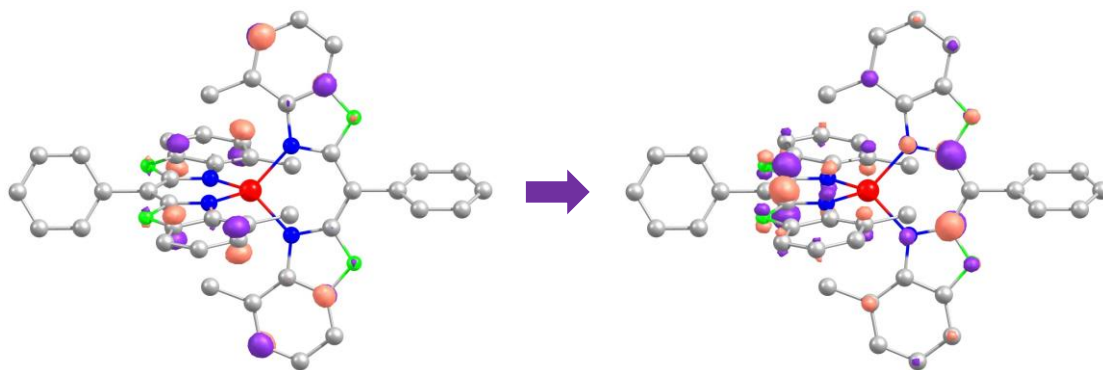


Abbildung 17.7: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 19 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ H-1 (a) (3% Cu) \rightarrow L (a) (0% Cu).
Umrisslinienwert = 0.06, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

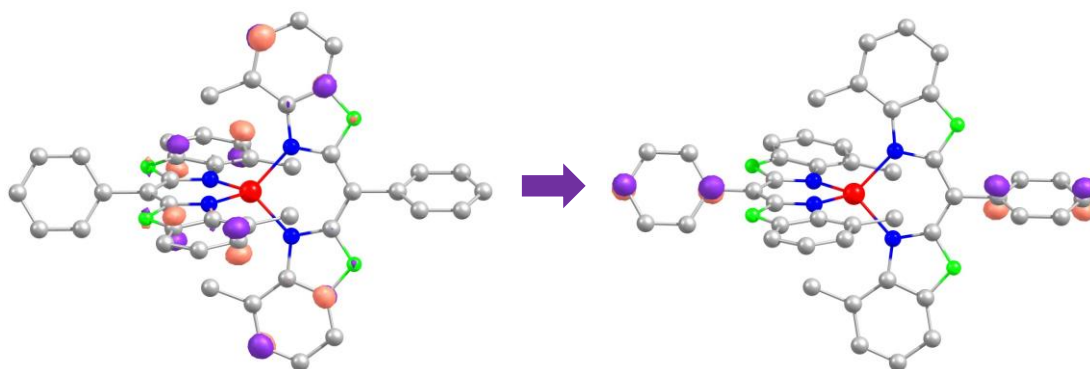


Abbildung 17.8: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 35 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ H-1 (a) (3% Cu) \rightarrow L+3 (a) (0% Cu).
Umrisslinienwert = 0.06, 0.08, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

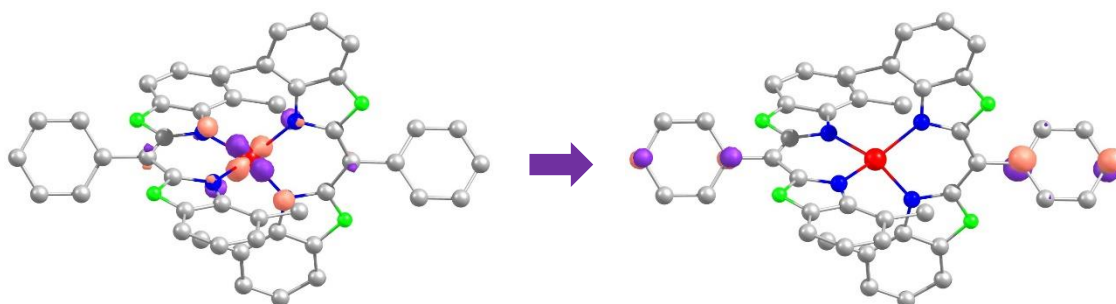


Abbildung 17.9: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 6 von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ H-1 (53% Cu) \rightarrow L+2 (0% Cu).
Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

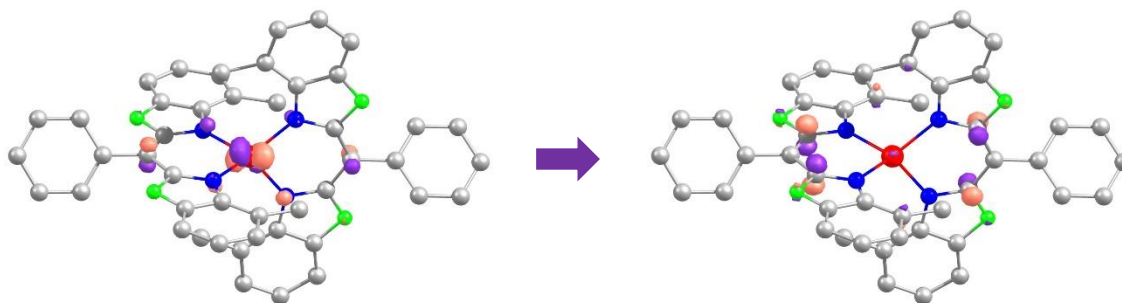


Abbildung 17.10: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 27 von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-}2\text{H}$ H-1 (28% Cu) \rightarrow L+2 (2% Cu).
Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

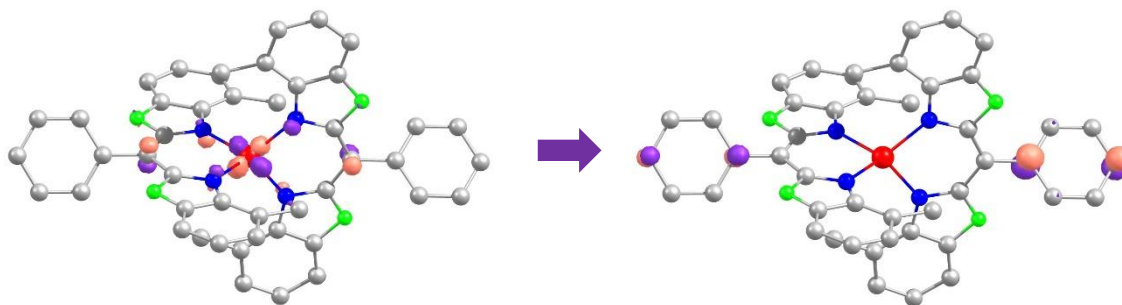


Abbildung 17.11: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 28 von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H H-2}$ (28% Cu) \rightarrow L+2 (0% Cu)
Umrisslinienwert = 0.06, 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

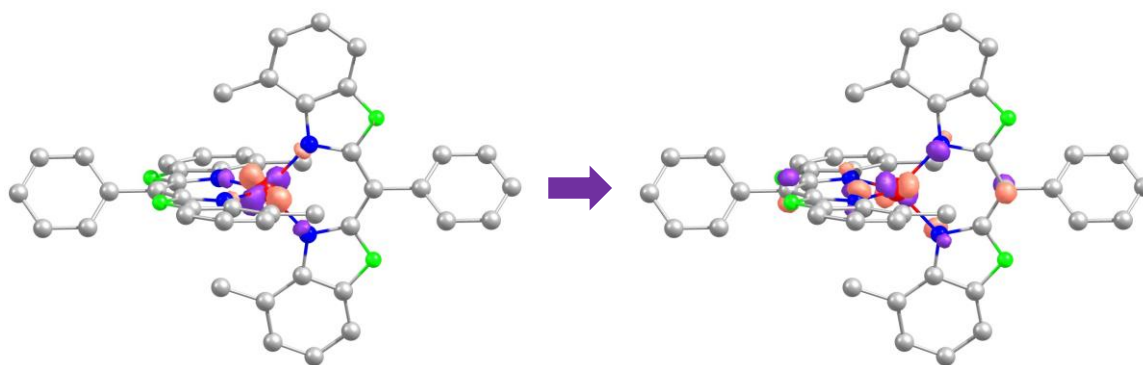


Abbildung 17.12: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 3 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}'}) (\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H H-1 (b)}$ (57% Cu) \rightarrow L+1 (b) (24% Cu).
Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

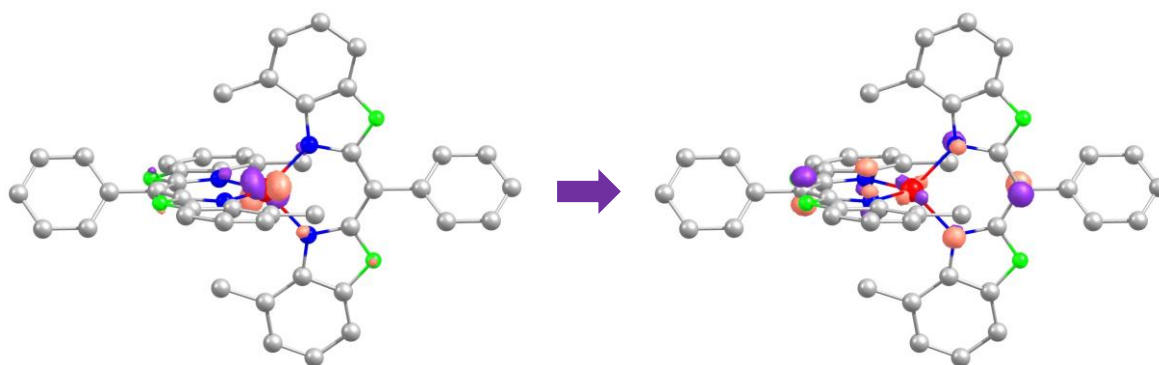


Abbildung 17.13: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 3 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}'}) (\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H H (b)}$ (49% Cu) \rightarrow L (b) (7% Cu).
Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

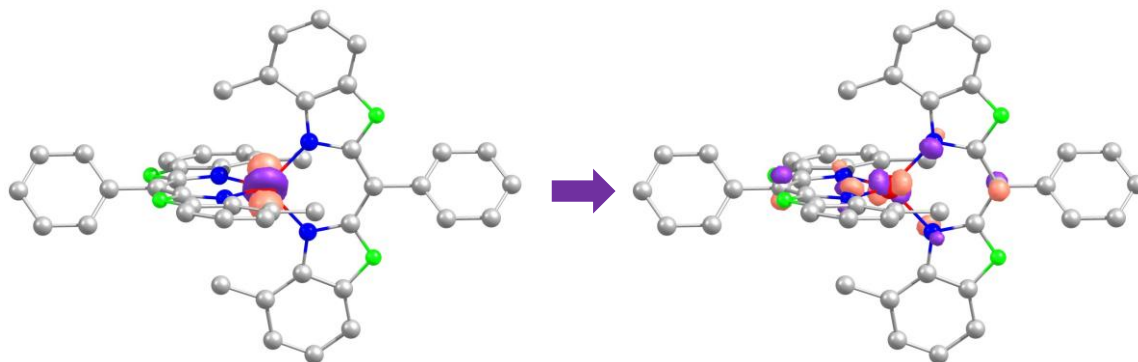


Abbildung 17.14: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 5 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}'}) (\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H H-13 (b)}$ (79% Cu) \rightarrow L+1 (b) (24% Cu).
Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

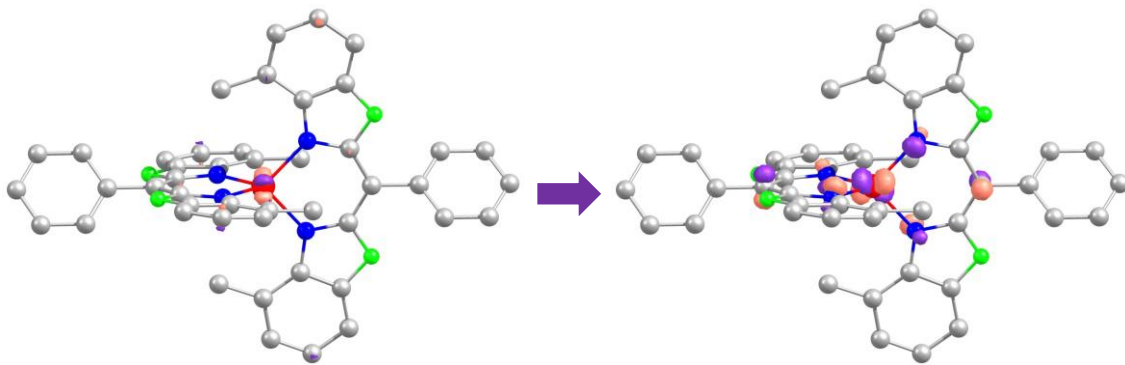


Abbildung 17.15: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 5 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ H-3 (b) (6% Cu) \rightarrow L+1 (b) (24% Cu). Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

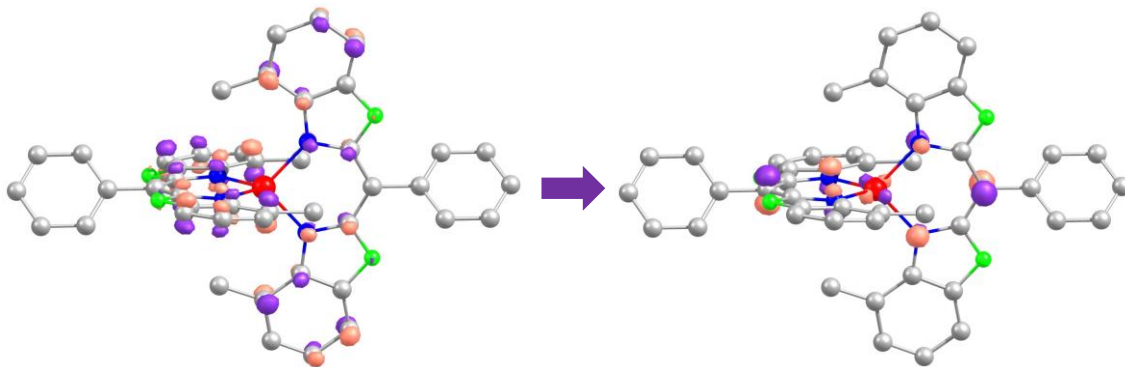


Abbildung 17.16: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 5 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ H-2 (b) (0% Cu) \rightarrow L (b) (7% Cu). Umrisslinienwert = 0.06, 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

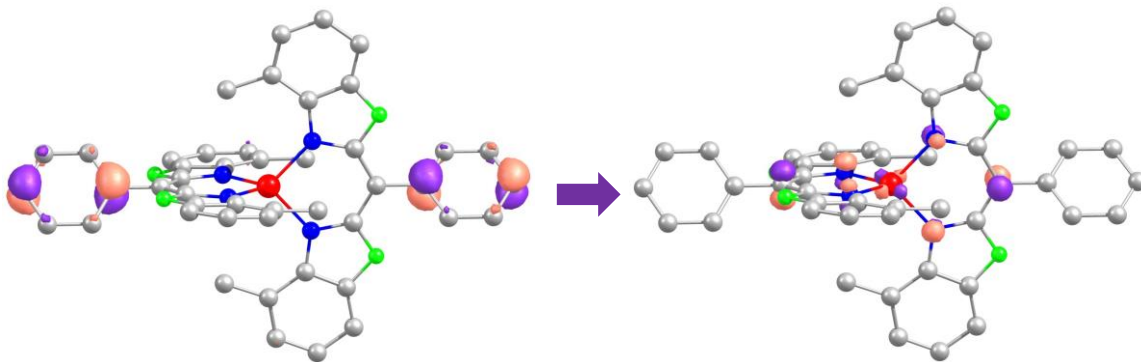


Abbildung 17.17: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 16 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})\text{-2H}$ H-8 (b) (0% Cu) \rightarrow L (b) (7% Cu). Umrisslinienwert = 0.06, 0.08, Farbcode: C =grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

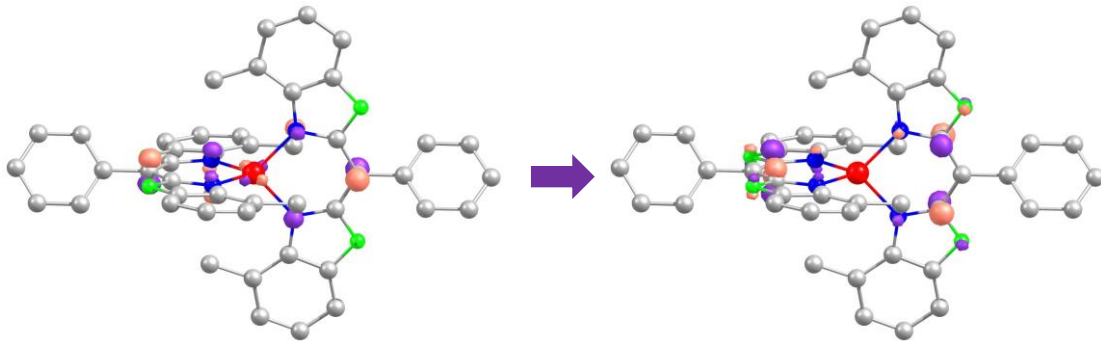


Abbildung 17.18: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 33 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})-2\text{H}$ H-1 (a) (4% Cu) \rightarrow L (a) (0% Cu). Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

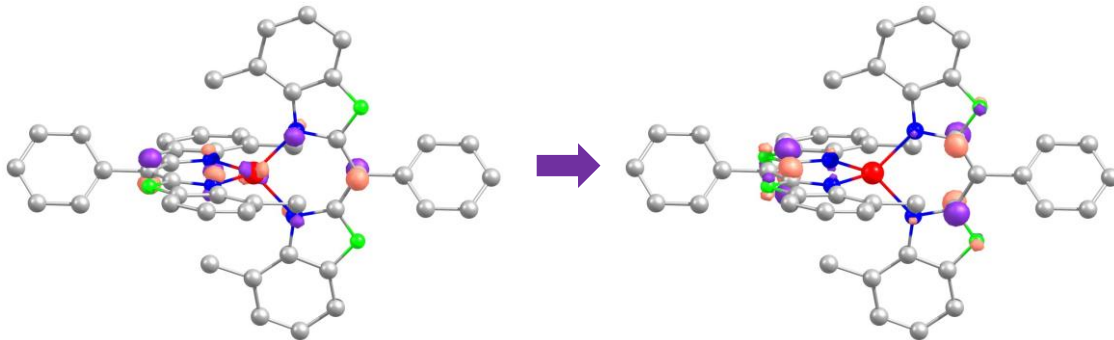


Abbildung 17.19: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 33 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})-2\text{H}$ H (a) (6% Cu) \rightarrow L+1 (a) (3% Cu). Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

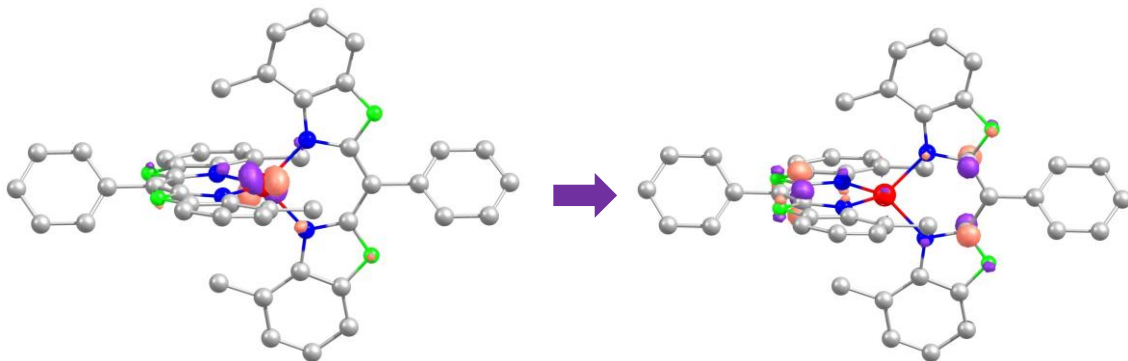


Abbildung 17.20: Berechnete *Natural transition orbitals* des Zustands 33 von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}^*})(\text{L}^{\text{Box}})-2\text{H}$ H (b) (49% Cu) $>$ L+3 (b) (3% Cu). Umrisslinienwert = 0.08, Farbcode: C = grau, N = blau, O = grün, Cu = rot.

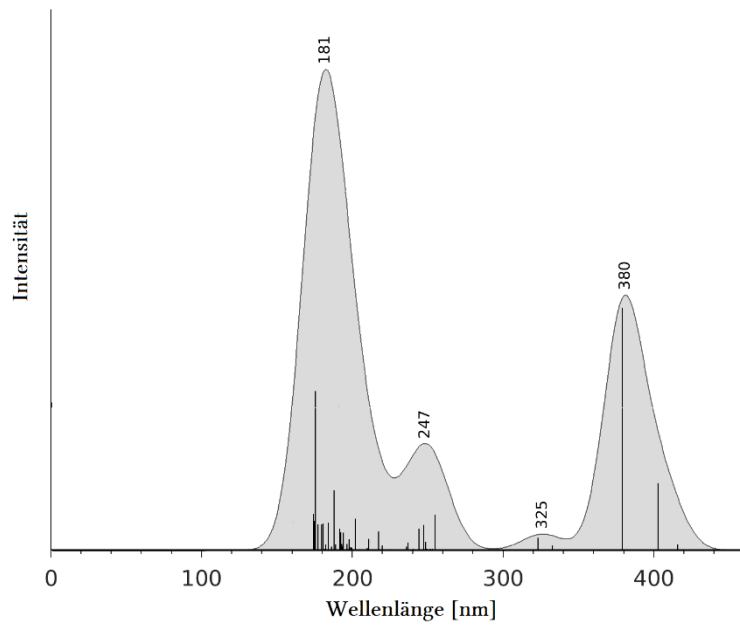


Abbildung 17.21: Der berechnete UV-vis-Spektrum des $\text{Na}(\text{L}^{\text{Box}})\text{-H}$.

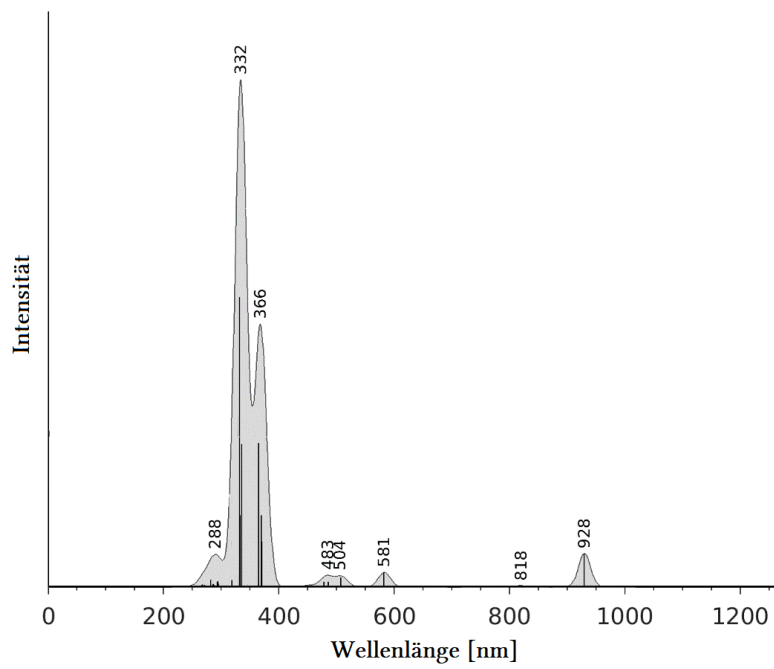


Abbildung 17.22: Der berechnete UV-vis-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2\text{-2H}$.

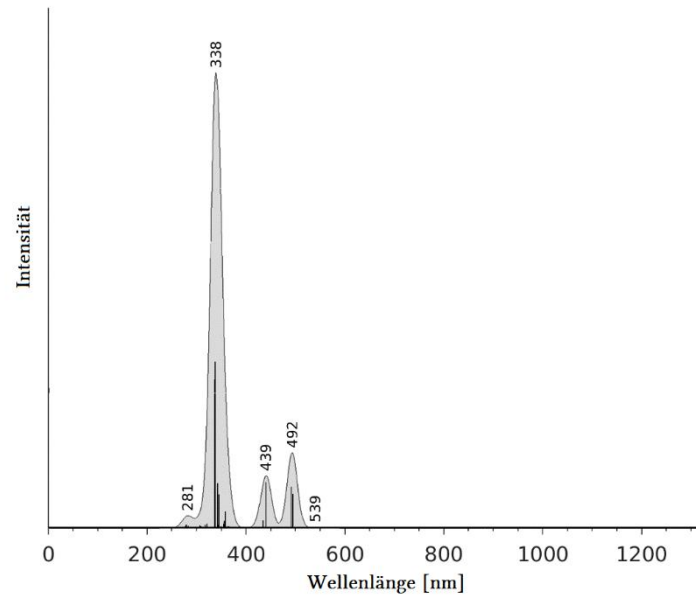


Abbildung 17.23: Der berechnete UV-vis-Spektrum des $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$

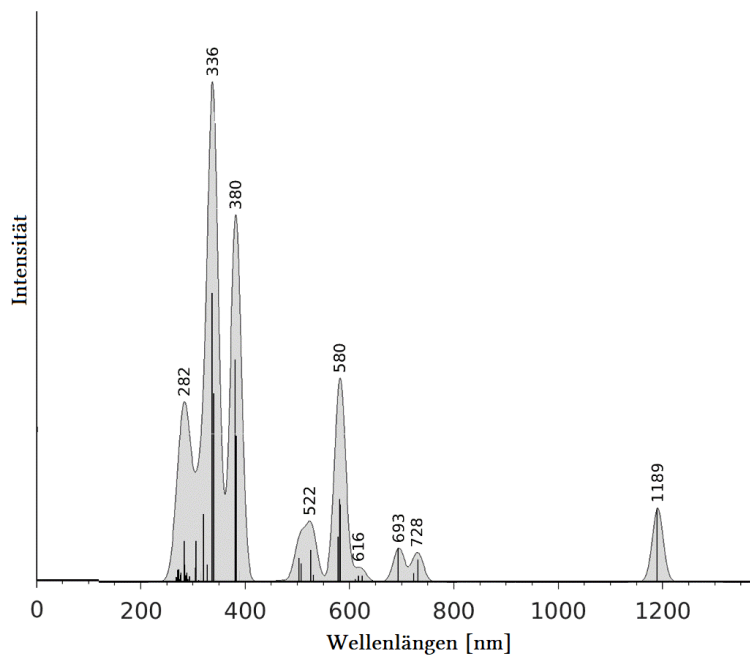


Abbildung 17.24: Der UV-vis berechnete Spektrum von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}'}) (\text{L}^{\text{Box}}) \cdot 2\text{H}$.

18 Kristallographie

Der $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 18.1) mit einem Molekül und einem Triflat-Anion in der asymmetrischen Zelle.

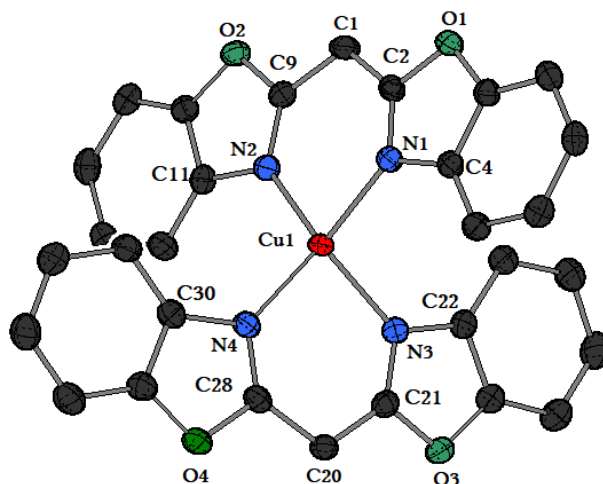


Abbildung 18.1: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Gegenanion wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Cu1–N4 2.0227(14), Cu1–N1 2.0366(14), Cu1–N2 2.0420(14), Cu1–N3 2.0536(14); N4–Cu1–N1 137.52(6), N4–Cu1–N2 111.46(6), N1–Cu1–N2 90.72(6), N4–Cu1–N3 90.68(6), N1–Cu1–N3 105.76(6), N2–Cu1–N3 125.35(6), C2–N1–Cu1 126.02(12), C4–N1–Cu1 128.77(11), C9–N2–Cu1 126.04(12), C11–N2–Cu1 129.26(11), C21–N3–Cu1 125.63(12), C22–N3–Cu1 129.16(11), C28–N4–Cu1 126.04(12), C30–N4–Cu1 128.95(12).

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abbildung 18.2) mit einem Molekül und einem Triflat-Anion in der asymmetrischen Einheit.

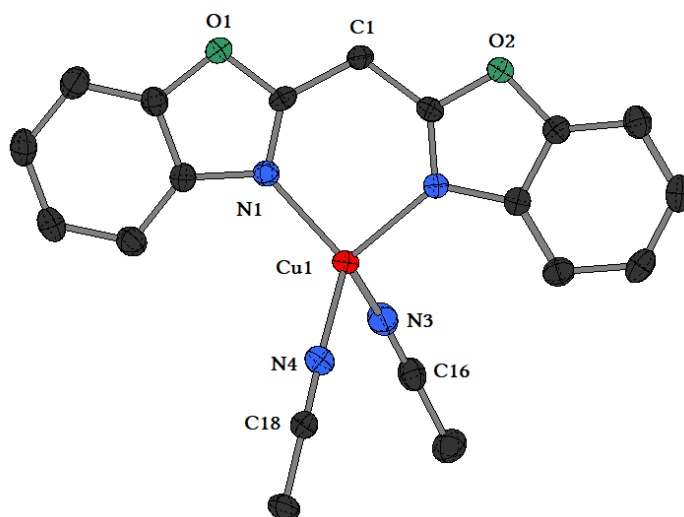


Abbildung 18.2: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Gegenanion wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Cu1–N4 1.9421(17), Cu1–N1 2.0278(14), Cu1–N2 2.0329(14), Cu1–N3 2.1011(15); N4–Cu1–N1 117.36(6), N4–Cu1–N2 130.38(6), N1–Cu1–N2 90.91(6), N4–Cu1–N3 94.09(7), N1–Cu1–N3 125.40(6), N2–Cu1–N3 101.37(6), C2–N1–Cu1 125.72(12), C3–N1–Cu1 129.20(11), C9–N2–Cu1 125.67(12), C15–N2–Cu1 128.99(11), C16–N3–Cu1 145.42(15), C18–N4–Cu1 164.09(15).

Tabelle 18.1: Kristalldaten und Details der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$ und $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$.

Verbindung	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})_2$	$\text{Cu}^{\text{I}}(\text{HL}^{\text{Box}})(\text{MeCN})_2$
Interne Bezeichnung	ak145	ak148
Empirische Formel	$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{CuF}_3\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CuF}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$
Formelgewicht	713.11	544.97
Temperatur [K]	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm^3]	0.500 x 0.140 x 0.130	0.500 x 0.290 x 0.230
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No. 14)	$P2_1/c$ (No. 14)
a [\AA]	8.2842(2)	11.3244(4)
b [\AA]	19.3383(6)	14.2063(4)
c [\AA]	17.9833(5)	13.5136(4)
α [$^\circ$]	90	90
β [$^\circ$]	99.504(2)	90.007(3)
γ [$^\circ$]	90	90
V [\AA^3]	2841.42(14)	2174.04(12)
Z	4	4
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.667	1.665
F(000)	1448	1104
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.921	1.168
max./min. Transmission	0.6236 / 0.9085	0.4559 / 0.8036
θ -Bereich [$^\circ$]	1.558 - 26.773	1.433 - 26.714
hkl -Bereich	-10 to 9, ± 24 , ± 22	± 14 , ± 17 , -16 to 17
gesammelte Reflexe	39217	25110
unabhängige Reflexe [R_{int}]	6050 [0.0794]	4577 [0.0488]
beobachtete Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$)	4947	4394
Daten / Restraints / Parameter	6050 / 0 / 424	4577 / 0 / 310
Goodness-of-fit gegen F^2	1.031	1.052
$R1$, $wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0309 / 0.0807	0.0218 / 0.0589
$R1$, $wR2$ (Alle Daten)	0.0410 / 0.0838	0.0231 / 0.0595
res. el. dens. [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.303 / 0.527	-0.286 / 0.277

Das Kupplungsprodukt $(\mathbf{L}^{\text{Box}})_2$ (Abbildung 18.3) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit die ein Inversionszentrum aufweist.

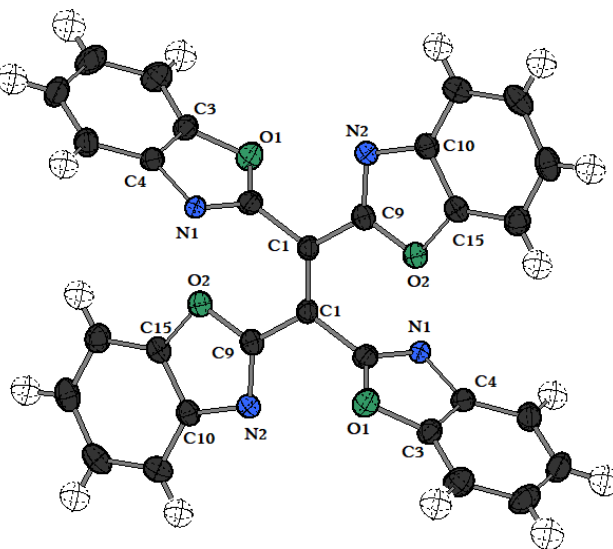


Abbildung 18.3: Molekülstruktur des Kupplungsproduktes $(\mathbf{L}^{\text{Box}})_2$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1-C2 1.3310(17), O1-C3 1.3887(16), O2-C9 1.3567(16), O2-C15 1.3832(16); C2-O1-C3 103.64(10), N1-C2-O1 116.62(11), O1-C2-C1 120.96(12), C8-C3-O1 129.48(13), C4-C3-O1 107.80(11), C9-O2-C15 103.71(10), N2-C9-O2 115.81(12), O2-C9-C1 120.62(12), C14-C15-O2 128.50(12), O2-C15-C10 107.85(11).

Der Ligand \mathbf{L}^{Box} kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Eine der beiden Bis(oxazolyloxy)einheit ist fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht ist nur eine der beiden Einheiten dargestellt ().

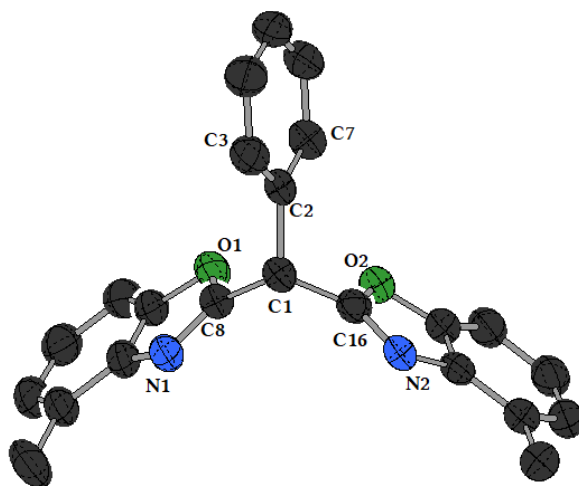


Abbildung 18.4: Molekülstruktur des Liganden \mathbf{L}^{Box} (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1-C8 1.365(2), O1-C14 1.388(2), O2A-C22A 1.378(5), O2A-C16A 1.384(7), C8-O1-C14 103.85(14), N1-C8-O1 116.05(17), O1-C8-C1 117.01(15), C13-C14-O1 127.92(19), C9-C14-O1 107.24(17), C22A-O2A-C16A 103.9(3), N2A-C16A-O2A 114.9(4), O2A-C16A-C1 118.9(5), O2A-C22A-C17A 108.1(4), O2A-C22A-C21A 127.1(4).

Tabelle 18.2: Kristalldaten und Details der Strukturverfeinerung von $(\mathbf{L}^{\text{Box}})_2$ und \mathbf{L}^{Box} .

Verbindung	$(\mathbf{L}^{\text{Box}})_2$	\mathbf{L}^{Box}
Interne Bezeichnung	ak157	ak-mr01
Empirische Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$
Formelgewicht	496.47	354.39
Temperatur [K]	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm^3]	0.421 x 0.117 x 0.100	0.480 x 0.450 x 0.420
Kristallsystem	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 14)	$P-1$ (No. 2)
a [\AA]	9.2748(4)	8.2854(6)
b [\AA]	16.1906(9)	8.9808(6)
c [\AA]	8.0469(4)	12.7259(9)
α [$^\circ$]	90	103.923(5)
β [$^\circ$]	104.153(4)	98.459(6)
γ [$^\circ$]	90	98.451(6)
V [\AA^3]	1171.68(10)	892.56(11)
Z	2	2
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.407	1.319
F(000)	512	372
Absorptioskoeffizient [mm^{-1}]	0.096	0.085
max./min. Transmission	0.5892 / 0.9049	0.7245 / 0.9420
θ -Bereich [$^\circ$]	2.265 - 26.730	1.679 - 25.660
hkl -Bereich	$\pm 11, \pm 20, -10$ to 8	$\pm 10, \pm 10, \pm 15$
gesammelte Reflexe	14317	7806
unabhängige Reflexe [R_{int}]	2484 [0.0344]	3347 [0.0328]
beobachtete Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$)	2018	2886
Daten / Restraints / Parameter	2484 / 0 / 172	3347 / 79 / 335
Goodness-of-fit gegen F^2	1.047	1.139
$R1, wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0365 / 0.0952	0.0534 / 0.1414
$R1, wR2$ (Alle Daten)	0.0483 / 0.0991	0.0604 / 0.1459
res. el. dens. [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.272 / 0.262	-0.193 / 0.146

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Box}}$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen und zwei fehlgeordneten THF-Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Eine der beiden Bis(oxazoly)einheit ist fehlgeordnet. Zur besseren Übersicht ist nur eine der beiden Einheiten dargestellt (Abbildung 18.5).

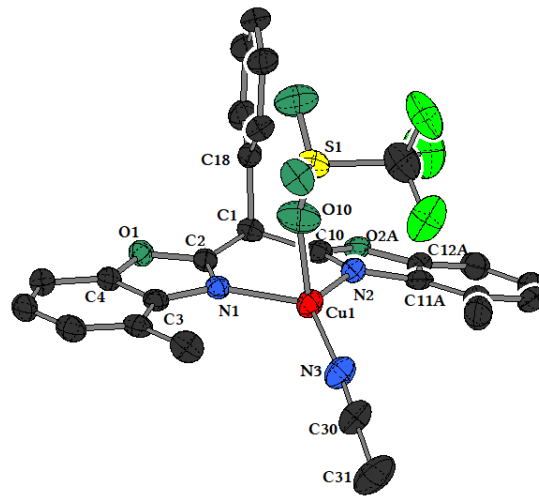


Abbildung 18.5: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^{\text{Box}}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome sowie Lösungsmittelmoleküle der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-N3 1.889(3), Cu1-N2 2.024(3), Cu1-N1 2.031(3), Cu1-O10 2.372(3); N3-Cu1-N2 125.82(13), N3-Cu1-N1 128.10(13), N2-Cu1-N1 95.29(11), N3-Cu1-O10 102.29(13), N2-Cu1-O10 109.37(12), N1-Cu1-O10 89.80(11), C2-N1-Cu1 122.5(2), C3-N1-Cu1 132.8(2), C30-N3-Cu1 174.3(4), C10-N2-Cu1 120.3(2), C11A-N2-Cu1 126.7(9), S1-O10-Cu1 162.7(2).

Der Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pccn$ mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 18.6).

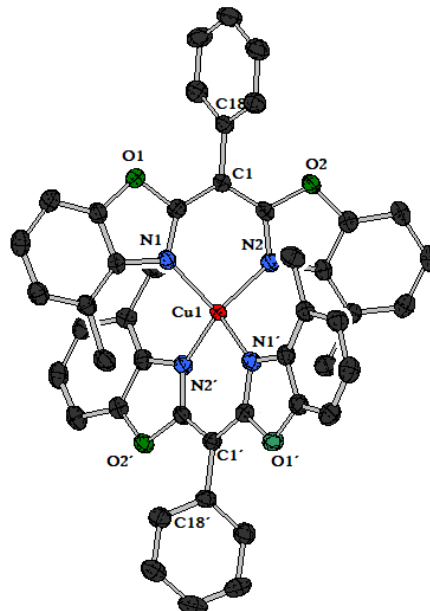


Abbildung 18.6: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$ (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-N2' 1.960(2), Cu1-N2 1.960(2), Cu1-N1' 1.979(2), Cu1-N1 1.979(2); N2'-Cu1-N2 127.00(12), N2'-Cu1-N1' 95.65(8), N2-Cu1-N1' 109.03(8), N2'-Cu1-N1 109.03(8), N2-Cu1-N1 95.65(8), N1'-Cu1-N1 123.19(12), C2-N1-Cu1 121.07(16), C8-N1-Cu1 133.32(16), C10-N2-Cu1 121.11(16), C16-N2-Cu1 129.84(17).

Tabelle 18.3: Kristalldaten und Details der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$.

Verbindung	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Box}}$	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}$
Interne Bezeichnung	ak-sb06	ak-mo21
Empirische Formel	$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{CuF}_3\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$	$\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_4$
Formelgewicht	752.26	770.31
Temperatur [K]	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm^3]	0.500 x 0.490 x 0.480	0.500 x 0.250 x 0.150
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No. 14)	$Pccn$ (No. 56)
a [Å]	13.7208(4)	22.3516(9)
b [Å]	10.0453(3)	10.7969(3)
c [Å]	25.3413(7)	14.5409(4)
α [°]	90	90
β [°]	102.029(2)	90
γ [°]	90	90
V [Å ³]	3416.09(17)	3509.1(2)
Z	4	4
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.463	1.458
F(000)	1560	1596
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.769	0.677
max./min. Transmission	0.5850 / 0.8329	0.6680 / 0.9737
θ -Bereich [°]	1.568 - 26.761	1.822 - 26.974
hkl -Bereich	$\pm 17, \pm 12, \pm 32$	$\pm 28, \pm 13, -16$ to 18
gesammelte Reflexe	29791	40833
unabhängige Reflexe [R_{int}]	7245 [0.0396]	3759 [0.0613]
beobachtete Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$)	5909	2939
Daten / Restraints / Parameter	7245 / 349 / 605	3759 / 0 / 251
Goodness-of-fit gegen F^2	1.093	1.055
$R1, wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0506 / 0.1504	0.0398 / 0.1076
$R1, wR2$ (Alle Daten)	0.0630 / 0.1578	0.0581 / 0.1206
res. el. dens. [$\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$]	-0.403 / 0.496	-0.628 / 0.609

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 18.7) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

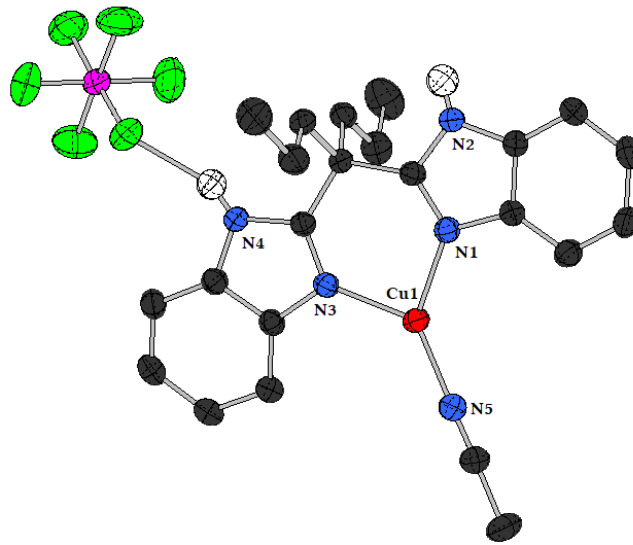


Abbildung 18.7: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-Cu(1) 1.865(16), Cu(1)-N(2) 1.978(16), Cu(1)-N(3) 1.991(20), N(1)-C(7) 1.354(23); N(1)-Cu(1)-N(3) 131.19 (75), N(1)-Cu(1)-N(2) 136.53(76), N(2)-Cu(1)-N(3) 92.29(71), Cu(1)-N(1)-C(7) 176.96(178).

Der homopleptische Komplex $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 18.8) mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

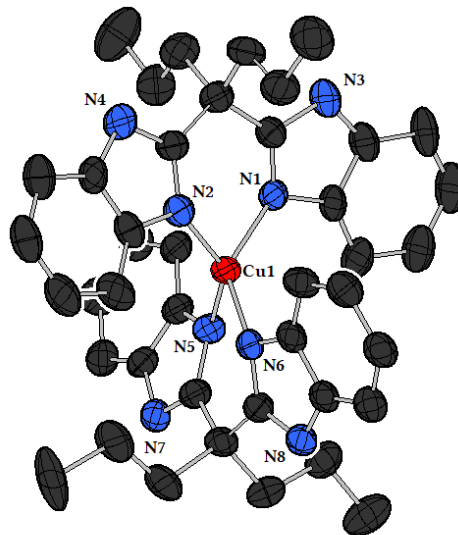


Abbildung 18.8: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$ (Schwungungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Gegenionen wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu(1)-N(1) 1.957(4), Cu(1)-N(2) 1.957(5), Cu(1)-N(5) 1.977(5), Cu(1)-N(6) 1.956(5); N(1)-Cu(1)-N(2) 90.57(19), N(6)-Cu(1)-N(5) 90.81(2), N(5)-Cu(1)-N(1) 104.79(2), N(1)-Cu(1)-N(6) 134.19(2), N(2)-Cu(1)-N(5) 140.59(2).

Tabelle 18.4: Kristalldaten und Details der Strukturverfeinerung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$

Verbindung	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}^{\text{Im}}$	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$
Interne Bezeichnung	ak-dm16	ak-mr15-2_a
Empirische Formel	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{CuF}_6\text{N}_5\text{O}_0\text{P}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_{10}\text{S}_2$
Formelgewicht	582.00	1087.92
Temperatur [K]	133(2)	293(2)
Kristallgröße [mm^3]	0.500 x 0.240 x 0.140	n.a.
Kristallsystem	triclinic	triclinic
Raumgruppe	$P-1$ (No. 2)	$P-1$ (No. 2)
a [\AA]	9.9995(5)	8.8424(18)
b [\AA]	10.0023(5)	10.470(2)
c [\AA]	14.1163(7)	25.488(5)
α [$^\circ$]	105.527(4)	96.05(3)
β [$^\circ$]	109.444(4)	93.06(3)
γ [$^\circ$]	90.176(4)	95.45(3)
V [\AA^3]	1276.15(12)	2331.1(8)
Z	2	2
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.515	1.550
F(000)	596	1100
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.984	1.089
max./min. Transmission	n.a.	n.a.
θ -Bereich [$^\circ$]	1.596 - 26.797	1.610 - 25.699
hkl -Bereich	$\pm 12, \pm 12, \pm 17$	-9 to 10, $\pm 12, \pm 30$
gesammelte Reflexe	16034	23743
unabhängige Reflexe [R_{int}]	5403 [0.0256]	8760 [0.1266]
beobachtete Reflexe. ($I > 2\sigma(I)$)	4623	5119
Daten / Restraints / Parameter	5403 / 0 / 336	8760 / 0 / 640
Goodness-of-fit gegen F^2	1.017	1.103
$R1, wR2$ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0328 / 0.0854	0.0827 / 0.2068
$R1, wR2$ (Alle Daten)	0.0414 / 0.0903	0.1292 / 0.2244
res. el. dens. [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-0.344 / 0.422	-0.869 / 0.937

19 Literatur

- [1] C. Andreini, I. Bertini, G. Cavallaro, G. L. Holliday, J. M. Thornton, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13*, 1205–18.
- [2] K. D. Karlin, *Science* **1993**, *261*, 701–708.
- [3] A. F. Hollemann, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter-Verlag, Berlin, **2007**.
- [4] R. H. Holm, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 347–348.
- [5] G. B. Jameson, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine, *Biological Inorganic Chemistry: Structure and Reactivity*, University Science Books, Sausalito, **2007**.
- [6] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [7] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley-VCH, **2013**.
- [8] S. Herres-Pawlis, P. Klüfers, *Bioanorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.
- [9] L. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160–1185.
- [10] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333–340.
- [11] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3659–3853.
- [12] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [13] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *35*, 211–252.
- [14] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143–207.
- [15] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Vieweg+Teubner, Stuttgart, **2005**.
- [16] H. Decker, F. Tuczek, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, *25*, 392–397.
- [17] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 4546–50.
- [18] J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2347–2363.
- [19] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319–324.
- [20] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2817–2844.
- [21] I. a Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeçzi, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 814–840.
- [22] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563–2606.
- [23] H. B. Gray, B. G. Malmström, R. J. P. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 551–559.
- [24] B. L. Vallee, R. J. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1968**, *59*, 498–505.
- [25] M. F. Perutz, M. G. Rossman, A. F. Cullis, H. Muirhead, W. G., A. C. T. North, *Nature* **1960**, *185*, 416–422.
- [26] R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 715–726.
- [27] K. E. Van Holde, K. I. Miller, H. Decker, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 15563–15566.
- [28] E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 521–542.
- [29] K. A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. J. Hol, *Proteins Struct. Funct. Bioinforma.* **1994**, *19*, 302–309.
- [30] N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757.
- [31] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S. Lee, A. E. Palmer, *Angew. chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4570–4590.
- [32] J. N. Hamann, B. Herzigkeit, R. Jurgeleit, F. Tuczek, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 54–66.

- [33] H. Decker, F. Tuczek, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 14544–14546.
- [34] D. Liberti, M. L. Alfieri, D. M. Monti, L. Panzella, A. Napolitano, *Antioxidants* **2020**, *9*, 270.
- [35] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8981–8990.
- [36] M. Pretzler, A. Bijelic, A. Rompel, in *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.*, Elsevier, **2015**, pp. 1–17.
- [37] A. Bijelic, M. Pretzler, C. Molitor, F. Zekiri, A. Rompel, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 14889–14893.
- [38] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4077–98.
- [39] D. A. Quist, D. E. Diaz, J. J. Liu, K. D. Karlin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2017**, *22*, 253–288.
- [40] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013–1046.
- [41] C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059–2107.
- [42] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hörmann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800–1806.
- [43] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440–5452.
- [44] C. Zhang, S. Kaderli, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2311–2326.
- [45] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079–12080.
- [46] P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 466–474.
- [47] N. W. Aboeella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10660–10661.
- [48] D. J. E. Spencer, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2108–2109.
- [49] C. J. Cramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, A. L. Rheingold, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, *100*, 3635–3640.
- [50] K. E. Dalle, T. Gruene, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7428–7434.
- [51] J. Jacobson, R.R. Tyeklar, Z. Farooq, A. Karlin, S. Liu, S. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 3690–3692.
- [52] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976.
- [53] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277–1291.
- [54] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, L. Que, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397–1400.
- [55] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, C. J. Cramer, L. Que, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11555–11574.
- [56] 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*, 8578–8579.
- [57] A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **1996**, *273*, 1848–1850.
- [58] J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33*, 1969–1971.
- [59] J. Reim, R. Werner, W. Haase, B. Krebs, *Chem. - A Eur. J.* **1998**, *4*, 289–298.
- [60] F. Meyer, H. Pritzkow, *Angew. Chemie* **2000**, *112*, 2199–2202.
- [61] G. J. Karahalios, A. Thangavel, B. Chica, J. Bacsá, R. B. Dyer, C. C. Scarborough, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1102–1107.

- [62] G. Y. Park, M. F. Qayyum, J. Woertink, K. O. Hodgson, B. Hedman, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8513–8524.
- [63] V. E. Goswami, A. Walli, M. Förster, S. Dechert, S. Demeshko, M. C. Holthausen, F. Meyer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3031–3037.
- [64] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1047–1076.
- [65] A. Walli, S. Dechert, M. Bauer, S. Demeshko, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4660–4676.
- [66] L. M. Mirica, *Science* **2005**, *308*, 1890–1892.
- [67] M. Taki, S. Teramae, S. Nagatomo, Y. Tachi, T. Kitagawa, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6367–6377.
- [68] A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanovič-Burmazovič, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 5398–5401.
- [69] T. D. P. Stack, *Dalt. Trans.* **2003**, 1881–1889.
- [70] K. V. N. Esguerra, J. P. Lumb, *Synth.* **2019**, *51*, 334–358.
- [71] A. P. Cole, V. Mahadevan, L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7345–7364.
- [72] C. Citek, J. B. Gary, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6991–6994.
- [73] B. M. T. Lam, J. A. Halfen, V. G. Young, J. R. Hagadorn, P. L. Holland, A. Lledós, L. Cucurull-Sánchez, J. J. Novoa, S. Alvarez, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4059–4072.
- [74] A. Company, D. Lamata, A. Poater, M. Solà, E. V. Rybak-Akimova, L. Que, X. Fontrodona, T. Parella, A. Llobet, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5239–5241.
- [75] A. Company, S. Palavicini, I. Garcia-Bosch, R. Mas-Ballesté, L. Que, E. V. Rybak-Akimova, L. Casella, X. Ribas, M. Costas, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 3535–3538.
- [76] H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2124–2125.
- [77] C. J. Cramer, B. A. Smith, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11283–11287.
- [78] A. Bérces, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4831–4837.
- [79] J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2161–2168.
- [80] V. Mahadevan, M. J. Henson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10249–10250.
- [81] L. Q. Hatcher, M. A. Vance, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3004–3013.
- [82] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 227–237.
- [83] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6708–6709.
- [84] K. D. Karlin, M. S. Haka, R. W. Cruse, G. J. Meyer, A. Farooq, Y. Gultneh, J. C. Hayes, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1196–1207.
- [85] A. Kunishita, T. Osako, Y. Tachi, J. Teraoka, S. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1729–1741.
- [86] T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8087–8097.
- [87] T. Osako, S. Terada, T. Tosha, S. Nagatomo, H. Furutachi, S. Fujinami, T. Kitagawa, M. Suzuki, S. Itoh, *Dalt. Trans.* **2005**, 3514–3521.
- [88] L. Q. Hatcher, M. A. Vance, A. A. N. Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3004–3013.
- [89] X. Ottenwaelder, D. J. Rudd, M. C. Corbett, K. O. Hodgson, B. Hedman, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9268–9269.

- [90] 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, et al., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4115–4117.
- [91] T. Abe, Y. Morimoto, T. Tano, K. Mieda, H. Sugimoto, N. Fujieda, T. Ogura, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8786–8794.
- [92] F. Birol, *World energy Outlook 2019*, Int. Energy Agency **2019**.
- [93] R. A. Mulhall, J. R. Bryson, *Appl. Energy* **2014**, *123*, 327–334.
- [94] T. C. Kandpal, L. Broman, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *34*, 300–324.
- [95] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- [96] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, CRP Press, Boca Raton, Florida, **2005**.
- [97] N. Lewis, G. Crabtree, *Off. Sciense, U.S. Dep. Energy* **2005**.
- [98] G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* **2001**, *1503*, 210–228.
- [99] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- [100] S. Sharma, K. K. Jain, A. Sharma, *Mater. Sci. Appl.* **2015**, *06*, 1145–1155.
- [101] Y. Saygili, M. Stojanovic, N. Flores-Díaz, S. M. Zakeeruddin, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Inorganics* **2019**, *7*, 30.
- [102] J. Moser, *Monatshefte für Chemie* **1887**, *8*.
- [103] H. Gerischer, H. Tributsch, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1968**, *72*, 437–445.
- [104] H. Tributsch, H. Gerischer, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1969**, *73*, 251–260.
- [105] R. Memming, *Prog. Surf. Sci.* **1984**, *17*, 7–73.
- [106] M. Matsumura, S. Matsudaira, H. Tsubomura, M. Takata, H. Yanagida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 415–421.
- [107] S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, R. D. Wright, *Nature* **1979**, *280*, 571–573.
- [108] M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K. R. Seddon, R. D. Wright, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1980**, *70*, 285.
- [109] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [110] M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1788–1803.
- [111] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, *1*, 1705–1706.
- [112] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1788–1798.
- [113] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841–6851.
- [114] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819–1826.
- [115] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [116] L. M. Peter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630.
- [117] M. Freitag, G. Boschloo, *The Revival of Dye-Sensitized Solar Cells*, Elsevier B.V., **2017**.
- [118] T. W. Hamann, J. W. Ondersma, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 370–381.
- [119] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [120] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347–414.
- [121] M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 838.
- [122] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
- [123] T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. Van Ryswyk, J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 66.

- [124] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 289–301.
- [125] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4087–4108.
- [126] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- [127] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283–1297.
- [128] A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5893–5899.
- [129] P. Péchy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *369*, 65–66.
- [130] J. H. Yum, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, M. Grätzel, M. d K. Nazeeruddin, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424005.
- [131] J. R. Mann, M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons, M. R. Detty, D. F. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13057–13061.
- [132] S. Ardo, G. J. Meyer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 115–164.
- [133] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, C.- Lausanne, R. April, **1993**, 6382–6390.
- [134] D. Kuang, S. Ito, B. Wenger, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4146–4154.
- [135] D. Kuang, C. Klein, S. Ito, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 154–160.
- [136] D. Kuciauskas, J. E. Monat, R. Villahermosa, H. B. Gray, N. S. Lewis, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9347–9358.
- [137] S. Altobello, R. Argazzi, S. Caramori, C. Contado, S. Da Fré, P. Rubino, C. Choné, G. Larramona, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15342–15343.
- [138] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, G. Fujihashi, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5371–5380.
- [139] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 242–250.
- [140] G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1999**, *212*, 39–44.
- [141] S. Ferrere, B. A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 843–844.
- [142] N. Alonso-Vante, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *11*, 1649.
- [143] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, et al., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11760–11762.
- [144] S. Cherian, C. C. Wamser, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3624–3629.
- [145] T. Komori, Y. Amao, *J. Porphy. Phthalocyanines* **2003**, *7*, 131–136.
- [146] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218–12219.
- [147] “<https://pmm.umicoe.com/de/preise/ruthenium/>, (Aufgerufen 07.04.2020)”.
- [148] “<https://www.kupferpreis.eu/> (Aufgerufen 07.04.2020)”.
- [149] N. Armaroli, *Chem. Sov. Rev.* **2001**, 113–124.
- [150] B. Vincenzo, S. Campagna, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [151] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8386–8398.
- [152] M. W. Mara, K. A. Fransted, L. X. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 2–18.
- [153] V. Chaurin, E. C. Constable, C. E. Housecroft, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1740.
- [154] C. Dragonetti, M. Magni, A. Colombo, F. Melchiorre, P. Biagini, D. Roberto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *1*, 751–756.

- [155] C. Dragonetti, M. Magni, A. Colombo, F. Fagnani, D. Roberto, F. Melchiorre, P. Biagini, S. Fantacci, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 9703–9711.
- [156] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *70*, 151–161.
- [157] Y. Liu, A. Hagfeldt, X.-R. Xiao, S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *55*, 267–281.
- [158] Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, L. Kloo, *Dalt. Trans.* **2011**, *40*, 10289.
- [159] N. Papageorgiou, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3099.
- [160] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9648–9654.
- [161] S. Yanagida, Y. Yu, K. Manseki, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1827–1838.
- [162] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. Grätzel, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 3756–3763.
- [163] B. A. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, C. L. Fields, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1422–1429.
- [164] C. A. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto, E. Busatto, S. Carli, F. Ronconi, S. Caramori, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1472–1492.
- [165] B. Pashaei, H. Shahroosvand, P. Abbasi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 94814–94848.
- [166] F. Bella, S. Galliano, C. Gerbaldi, G. Viscardi, *Energies* **2016**, *9*, 1–22.
- [167] P. S. Braterman, J. I. Song, R. D. Peacock, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 555–559.
- [168] J. Takaichi, Y. Morimoto, K. Ohkubo, C. Shimokawa, T. Hojo, S. Mori, H. Asahara, H. Sugimoto, N. Fujieda, N. Nishiwaki, et al., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6159–6169.
- [169] I. R. Perera, A. Gupta, W. Xiang, T. Daeneke, U. Bach, R. A. Evans, C. A. Ohlin, L. Spiccia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12021.
- [170] A. Apostolopoulou, M. Vlasiou, P. A. Tziouris, C. Tsiafoulis, A. C. Tsipis, D. Rehder, T. A. Kabanos, A. D. Keramidas, E. Stathatos, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3979–3988.
- [171] K. D. Karlin, J. K. Yandell, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1184–1188.
- [172] E. L. Gross, *Photosynth. Res.* **1993**, *37*, 103–116.
- [173] S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, **2005**, 9648–9654.
- [174] Y.-J. Kim, S.-O. Kim, Y.-I. Kim, S.-N. Choi, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4481–4484.
- [175] M. Magni, R. Giannuzzi, A. Colombo, M. P. Cipolla, C. Dragonetti, S. Caramori, S. Carli, R. Grisorio, G. P. Suranna, C. A. Bignozzi, et al., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5245–5253.
- [176] V. Leandri, Q. Daniel, H. Chen, L. Sun, J. M. Gardner, L. Kloo, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4556–4562.
- [177] A. Y. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8794–8802.
- [178] Y. Wang, T. W. Hamann, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12361–12364.
- [179] J. Li, X. Yang, Z. Yu, G. G. Gurzadyan, M. Cheng, F. Zhang, J. Cong, W. Wang, H. Wang, X. Li, et al., *RSC Adv.* **2017**, *7*, 4611–4615.
- [180] S. Itoh, N. Kishikawa, T. Suzuki, H. D. Takagi, *Dalt. Trans.* **2005**, *2*, 1066–1078.
- [181] P. Ferdowsi, Y. Saygili, S. M. Zakeeruddin, J. Mokhtari, M. Grätzel, A. Hagfeldt, L. Kavan, *Electrochim. Acta* **2018**, *265*, 194–201.
- [182] Y. Saygili, M. Söderberg, N. Pellet, F. Giordano, Y. Cao, A. B. Munoz-García, S. M. Zakeeruddin, N. Vlachopoulos, M. Pavone, G. Boschloo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15087–15096.
- [183] Y. Saygili, M. Stojanovic, H. Michaels, J. Tjepelt, J. Teuscher, A. Massaro, M. Pavone, F. Giordano, S. M. Zakeeruddin, G. Boschloo, et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 4950–4962.
- [184] P. J. Burke, K. I. M. Henrick, D. R. Mcmillin, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1881–1886.
- [185] E. J. Corey, N. Imai, H. Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 728–729.
- [186] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728.

- [187] R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008.
- [188] D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [189] J. Hall, J. -M Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1–6.
- [190] S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, A. Maise-François, M.-N. Rager, L. Jugé, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4206–4214.
- [191] H. Werner, R. Vicha, A. Gissibl, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 10166–10168.
- [192] H. Fritschi, U. Leutenegger, K. Siegmann, A. Pfaltz, W. Keller, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1541–1552.
- [193] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143–2156.
- [194] B. Kovač, L. Klasinc, Z. Raza, V. Šunjić, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, *3*, 2455–2459.
- [195] H. Aii, F. Nakadate, K. Mochida, T. Kawashima, *Organometallics* **2011**, *30*, 4471–4474.
- [196] S. Milione, V. Bertolasi, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3570–3574.
- [197] A. Walli, S. Dechert, F. Meyer, *European J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 7044–7049.
- [198] M. R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M. V. Metz, T. J. Marks, Y. Ding, Q. Ma, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, I. Usón, et al., *Organometallics* **2002**, *21*, 2143–2156.
- [199] A. Alaaeddine, A. Amgoune, C. M. Thomas, S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3652–3658.
- [200] H. Ben Ammar, J. Le Nôtre, M. Salem, M. T. Kaddachi, L. Toupet, J.-L. Renaud, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 4055–4064.
- [201] A. Abbotto, S. Bradamante, G. a. Pagani, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1761–1769.
- [202] A. Abbotto, S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Pagani, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5753–5772.
- [203] A. Abbotto, S. Bruni, F. Cariati, G. A. Pagani, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, *56*, 1543–1552.
- [204] D.-R. Dauer, M. Flügge, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 6149–6158.
- [205] J. Kretsch, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2018**, *644*, 657–660.
- [206] I. Koehne, N. Graw, T. Teuteberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14968–14978.
- [207] I. Koehne, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3322–3326.
- [208] A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1–45.
- [209] A. Walli, S. Dechert, M. Bauer, S. Demeshko, F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4660–4676.
- [210] D.-R. Dauer, D. Stalke, *Dalt. Trans.* **2014**, *43*, 14432–14439.
- [211] G. Y. Park, M. F. Qayyum, J. Woertink, K. O. Hodgson, B. Hedman, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8513–8524.
- [212] M. Kodera, Y. Kajita, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 334–337.
- [213] A. Walli, *Biomimetic Copper(I)-Mediated Activation of Dioxygen and Redox Non-Innocence in Copper(II) Complexes of Bis(Oxazoline)S*, PhD Thesis, Göttingen, **2014**.
- [214] P. S. Pregosin, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 405–413.
- [215] Á. Raya-Barón, P. Oña-Burgos, I. Fernández, in *Annu. Reports NMR Spectrosc.*, Elsevier Ltd., **2019**, pp. 125–191.
- [216] D. R. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, **2008**.
- [217] T. D. W. Claridge, in *High-Resolution NMR Tech. Org. Chem.*, Elsevier, **2016**, pp. 381–419.
- [218] S. Bank, C. L. Ehrlich, J. A. Zubieta, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1454–1458.

- [219] D. T. Hogan, T. C. Sutherland, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2825–2829.
- [220] I. Shimizu, Y. Morimoto, D. Faltermeier, M. Kerscher, S. Paria, T. Abe, H. Sugimoto, N. Fujieda, K. Asano, T. Suzuki, et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9634–9645.
- [221] M. Lubben, R. Hage, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2217–2224.
- [222] J. H. Satcher, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3371–3373.
- [223] E. Bertini, Ivano; Luchinat, Claudio; Parigi, Giacomo; Ravera, *NMR of Paramagnetic Molecules. Applications to Metalloproteins and Models.*, Elsevier, **2016**.
- [224] S. Denis-Quanquin, F. Riobé, M. A. Delsuc, O. Maury, N. Giraud, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 18123–18131.
- [225] M. P. Crockett, H. Zhang, C. M. Thomas, J. A. Byers, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14426–14429.
- [226] E. I. Solomon, D. W. Randall, T. Glaser, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 595–632.
- [227] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [228] J. Wu, D. J. MacDonald, R. Clérac, I. R. Jeon, M. Jennings, A. J. Lough, J. Britten, C. Robertson, P. A. Dube, K. E. Preuss, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3827–3839.
- [229] J. Jacquet, E. Salanouve, M. Orío, H. Vezin, S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10394–10397.
- [230] K. Chłopek, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6298–6307.
- [231] G. H. Spikes, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chemie* **2008**, *120*, 3015–3019.
- [232] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [233] C. Citek, S. Herres-Pawlis, T. D. P. Stack, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2424–2433.
- [234] C. T. Saouma, M. M. Pinney, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3153–3161.
- [235] P. Beardwood, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1992**, *2457*, 2457–2466.
- [236] P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1403.
- [237] N. C. Eickman, R. S. Himmelwright, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1979**, *76*, 2094–2098.
- [238] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 677–683.
- [239] J. S. Ling, L. P. Nestor, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, R. Fraczkiewicz, K. D. Sharma, T. M. Loehr, J. Sandersloehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7682–7691.
- [240] H. C. Liang, C. X. Zhang, M. J. Henson, R. D. Sommer, K. R. Hatwell, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, A. L. Rheingold, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4170–4171.
- [241] M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006–11007.
- [242] S. Itoh, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2066–2074.
- [243] V. E. Goswami, Small Molecule Activation of Copper and Iron Complexes with Bis(Oxazoline) Ligands, Göttingen, **2016**.
- [244] K. D. Karlin, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 139–147.
- [245] N. W. Aboelella, S. V. Kryatov, B. F. Gherman, W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., R. Sarangi, E. V. Rybak-Akimova, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16896–16911.
- [246] A. Walli, *Biomimetic Copper(I)-Mediated Activation of Dioxygen and Redox Non-Innocence in Copper(II)-Complexes of Bis(Oxazoline)S*, Göttingen, **2014**.
- [247] M. Mizuno, H. Hayashi, S. Fujinami, H. Furutachi, S. Nagatomo, S. Otake, K. Uozumi, M. Suzuki,

- T. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8534–8544.
- [248] D. J. Hodgson, *The Structural and Magnetic Properties of First-Row Transition-Metal Dimers Containing Hydroxo, Substituted Hydroxo, and Halogen Bridges*, John Wiley & Sons, Inc, **1975**.
- [249] S. C. Lee, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4745–4753.
- [250] N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496–5508.
- [251] J. Gao, S. H. Zhong, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *164*, 1–7.
- [252] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- [253] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2007**, *64*, 112–122.
- [254] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [255] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [256] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [257] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

20 Anhang

NMR-Spektren

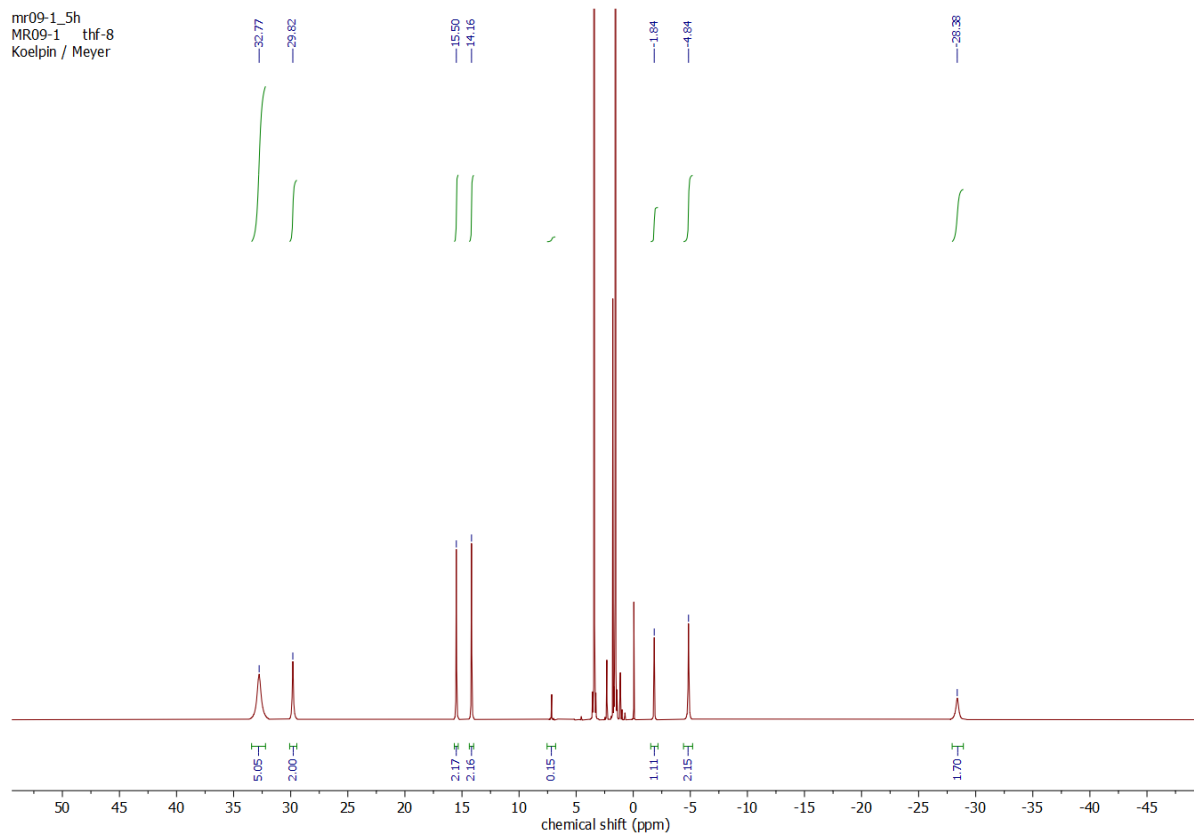


Abbildung 20.1: Paramagnetisches ^1H -NMR Spektrum von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 298 K in $\text{THF-}d_8$.

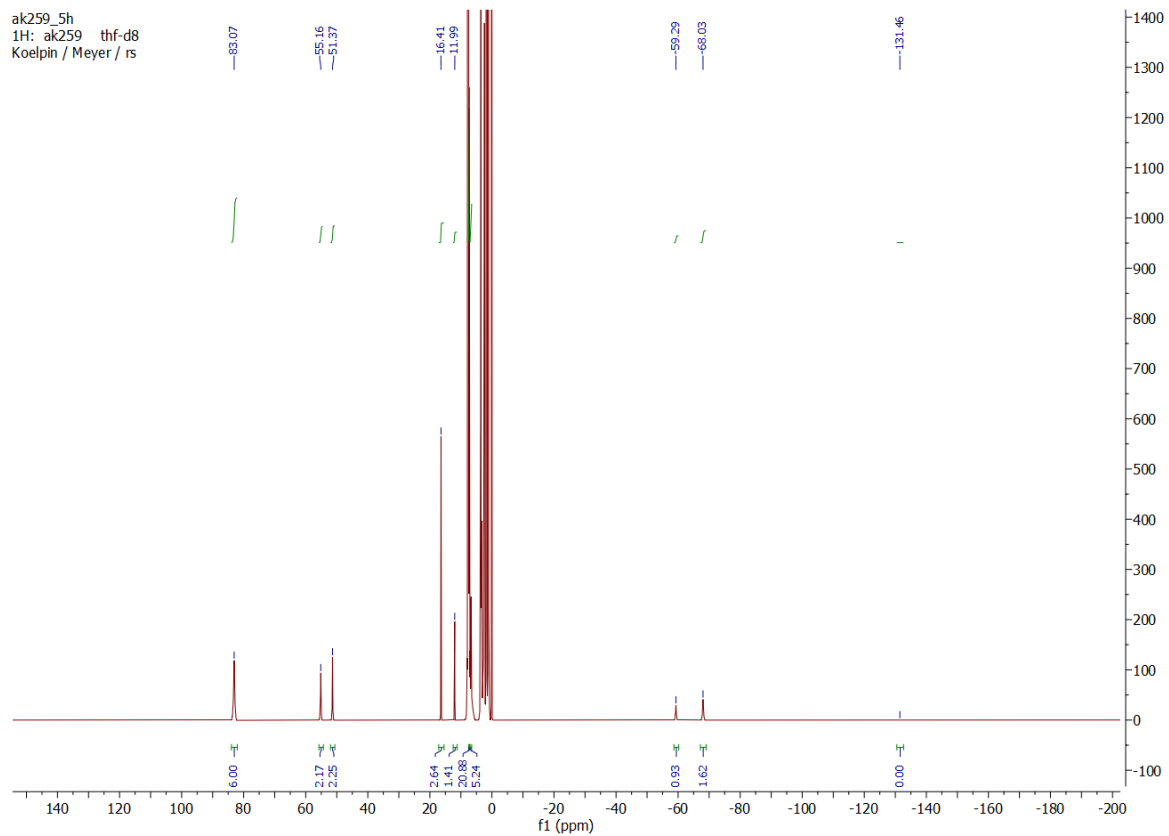


Abbildung 20.2: Paramagnetisches ^1H -NMR Spektrum von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2$ bei 298 K in THF- d_8 .

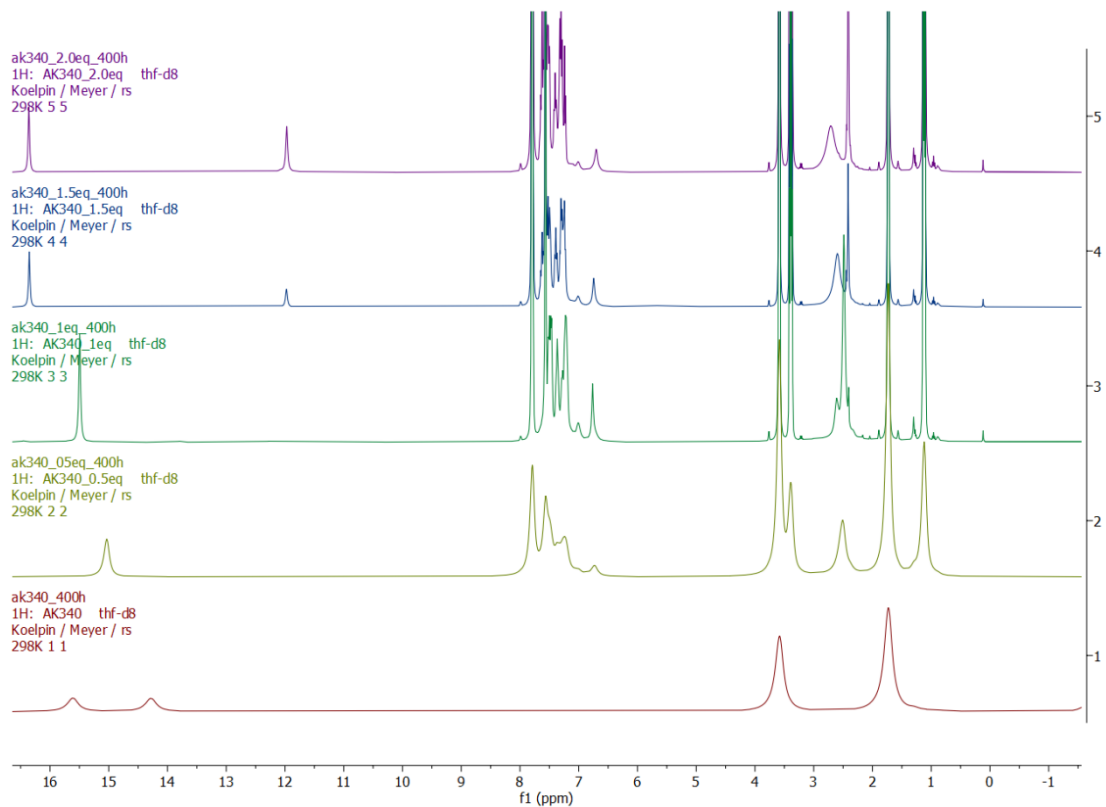


Abbildung 20.3: ^1H -NMR Spektrum von der Titration mit HBARf ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 298 K in THF- d_8 , Bereich -1–16 ppm.

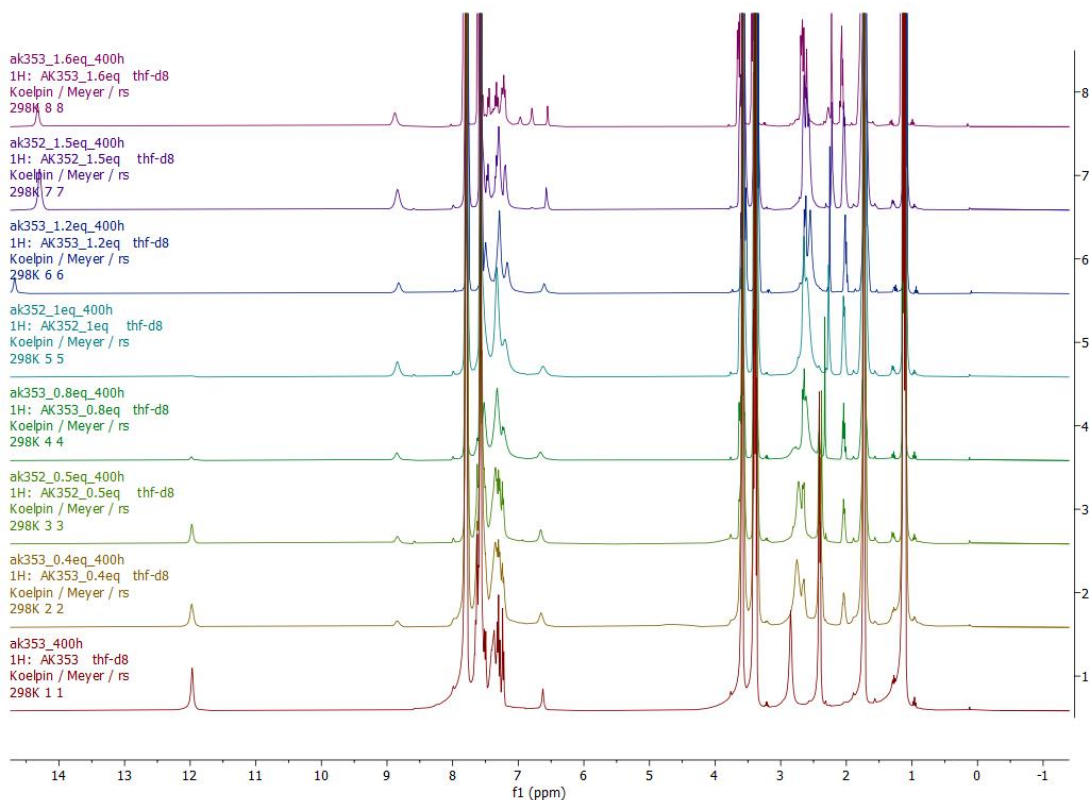


Abbildung 20.4: ^1H -NMR Spektrum von der Titration mit DBU ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{LBox})_2$ bei 298 K in THF- d_8 , Bereich -1–14 ppm.

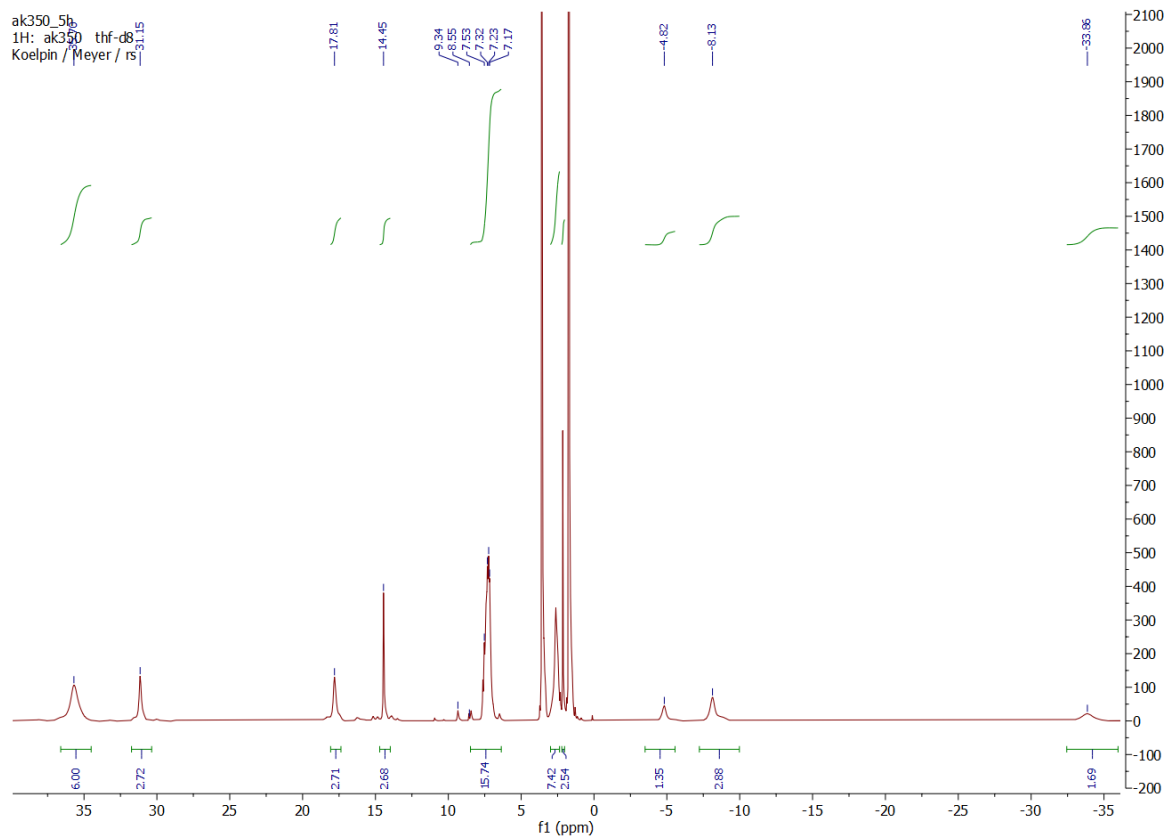


Abbildung 20.5: ^1H -NMR Spektrum nach der Umsetzung mit AgBF_4 ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei RT in $\text{THF}-d^8$.

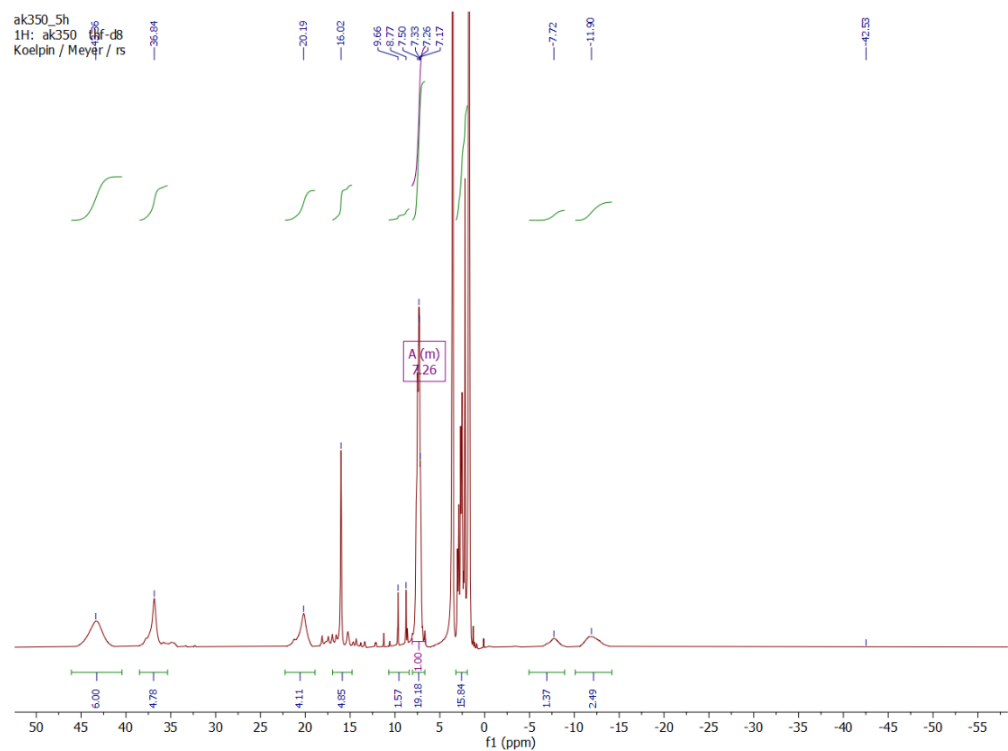


Abbildung 20.6: ^1H -NMR Spektrum nach der Umsetzung mit AgBF_4 ausgehend von $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Box}})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 243 K in $\text{THF}-d^8$.

UV-Vis-Spektren

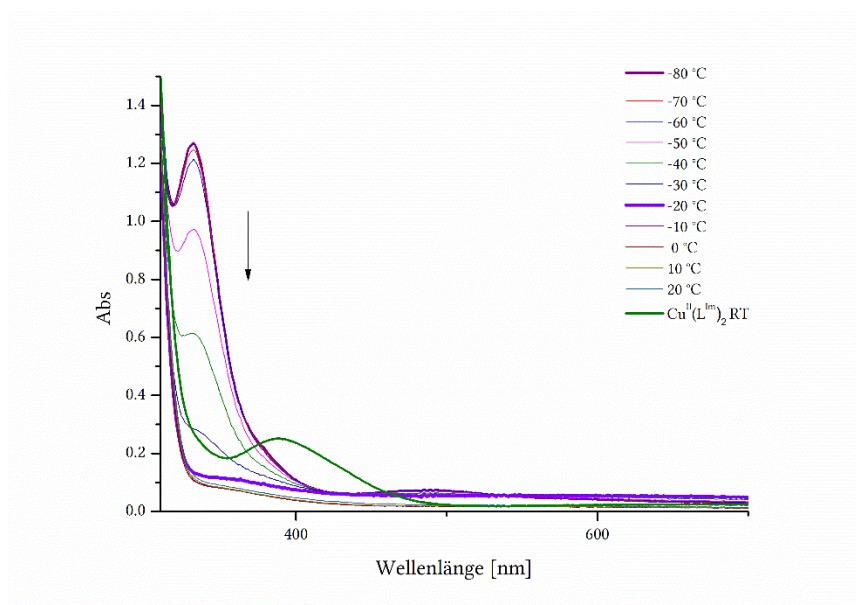


Abbildung 20.7: UV-vis-Spektrum der Zersetzung der μ - η^2 : η^2 -Peroxo-kupfer(II)-Spezies **SP** in THF mit steigender Temperatur, sowie das thermische Zersetzungsprodukt $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Im}})_2$.

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr. Franc Meyer für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis an diesem interessanten Thema zu forschen, die hervorragenden Rahmenbedingungen und gute Betreuung.

Bei Prof. Dr. Inke Siewert möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken. Vielen Dank auch für alle Ratschläge und Aufmunterungen während der gesamten Zeit.

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit über die gesamte Zeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Sebastian Dechert für die DFT-Rechnungen, für die schnelle Messung und Lösung der Kristallstrukturen. Darüber hinaus möchte ich für die gute Einführung in die Kristallographie und Beantwortung aller meiner Fragen bedanken.

Огромное спасибо от всей души Сергею, за моральную поддержку все эти годы, а также за полезные советы, весёлые разговоры и чаепития. Конечно же за быстрое чтение моей работы на последних минутах. Большое спасибо, Серёжа!

An dieser Stelle möchte ich Hendrik für die Messung vieler ESI-Spektren danken. Allyssa danke ich für die Durchführung der *stopped flow* Experimente und Eleonora gilt mein Dank für die elektrochemische Messungen sowie gute Einführung in die Elektrochemie.

Großer Dank gilt Dr. Michael John und Ralf Schöne für die Messung aller zahlreicher NMR-Spektren und hilfreiche Diskussionen. Außerdem bedanke ich mich bei Anne für ihre Unterstützungen bei den DOSY-Messungen. Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Claudia Stückl für viele ESR-Messungen, die auch manchmal bis spät in den Abend gedauert haben, bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei Jörg Teichgräber, Andreas Schwarz, den Werkstätten und allen Personen der Service- und den analytischen Abteilungen des Instituts für Anorganische Chemie, sowie Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie des Instituts für Organische Chemie bedanken.

Britta Müller und Dr. Claudia Stückl danke ich für die Unterstützung in allen administrativen Angelegenheiten.

I would like to thank my best lab mate ever – Joanne, for the nice working atmosphere and funny lab days, especially, in the early morning. I am also thankful for your moral support in all those years. Not to mention the long nights with talking, cooking, drinking and dancing.

Hier würde ich mich gerne bei den BOX-People (T215 – die sauberste Box von allen): Ming, Jerome, Martin, Guillermo und Yue für eure Geduld und Hilfsbereitschaft bedanken.

Bei Johannes, Jerome und Serhiy möchte ich mich für die regelmäßige Unterstützung meiner Forschungsarbeit bedanken, die umfangreichen Diskussionen und wegweisenden sowie konstruktiven Vorschläge.

Hier möchte ich einen großen Dank an meine Bachelorstudenten Manuel, Valentin und Daniel aussprechen. Besonders bedanke ich mich bei meinem Bachelor und HiWi Manuel für die Unterstützung und Engagement auch über die Laborzeit hinaus.

Für die die fleißige und ausnahmslose tatkräftige Unterstützung meiner Forschungsstudenten Sarah, Maik, Leonard und Moritz bin ich sehr dankbar.

Ich danke Johannes, Kunal, Claudia, Kathi, Jerome, Papa und Serhiy für das schnelle und sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit, manchmal bis spät in die Nacht und auch bis zur letzten Minute.

Ich möchte mich auch beim gesamten Arbeitskreis für das gute Arbeitsklima und tolle Stimmung unter einander bedanken. Besonders den Organisatoren und Mitwirkenden der anfänglichen *Russian nights*, die danach zu den *International nights* wurden: Joanne, Claudia, Sheida, Ming, Giuseppe, Guillermo, Manuel, Sara, Ele, Munmun, Shao-An, Pierre, Anastasia und Peng.

Большое спасибо to the Russians: Насте Блондинке, Насте Театр, Насте Малой, Наташе-Агрессору, Коленьке и Оле за моральную поддержку, весёлое время в Гёттингене и все незабываемые походы куда надо и куда ненадо было бы ходить.

Dem „SATC-Mädelsclub“ (Claudia, Christina, Kathi) möchte ich für die lustige Zeit, zahlreichen Theaterbesuchen, Diskussionen über Gott und die Welt, sowie schöne entspannende Abende danken.

Hier möchte ich meinen besten Freund Kunal für seine Unterstützung sowie für jede Aufmunterung, nötige Ablenkung während der gesamten Zeit danken.

Ich danke meinen Eltern und Großeltern, die mich immer unterstützten und mir stets beistehen. Ohne meine Eltern wäre das Studium nicht möglich gewesen. Большое спасибо зато, что вы никогда не спрашивали когда я закончу учиться, а наоборот мотивировали и помогали где могли.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinem Freund Johannes für die Unterstützung in jeglicher Art sowie Motivation bedanken, besonders in den letzten Monaten. Und danke dafür, dass Du mich jeden Tag zum Lachen bringst 😊.

Liste Wissenschaftlicher Beiträge

Poster

1. Anna Kölpin, Manuel Oelschlegel, Sebastian Dechert und Franc Meyer, „*Protonenresponsive Chelatliganden für die bioinspirierte Kupfer/O₂-Chemie*“, KCT Heidelberg (Deutschland), März 2018.
2. Anna Kölpin, Manuel Oelschlegel, Sebastian Dechert und Franc Meyer, „*Proton-responsive chelate ligands for bioinspired copper/O₂-chemistry*“, CuBICS Marseille (Frankreich), Mai 2018.

