

Modellsysteme kupferhaltiger Enzyme auf der Basis benzimidazolhaltiger Liganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Genehmigte Abhandlung

vorgelegt

von

Markus Leboschka

aus Laurahütte

Hauptberichter:

Prof. Dr. Wolfgang Kaim

Mitberichter:

Prof. Dr. Dietrich Gudat

Tag der mündlichen Prüfung:

8.5.2009

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER
UNIVERSITÄT STUTTGART

2009

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 2004 bis März 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, sein großes wissenschaftliches Interesse sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft besonders danken.

Weiterhin danke ich

- meiner Forschungspraktikantin und allen –praktikanten für ihren Anteil an dieser Arbeit,
- Frau K. Török und Frau B. Förtsch für die Aufnahmen der NMR-Spektren
- Frau B. Förtsch für die Messung der Elementaranalysen
- Herrn Dr. M. Niemeyer, Herrn Dr. F. Lissner, Herrn Dr. W. Frey und Herrn D. Bubrin für die Messung, und Frau Dr. M. Sieger, Herrn Dr. M. Niemeyer, Herrn Dr. T. Schurr, Herrn Dr. F. Lissner, Herrn Dr. W. Frey und Herrn D. Bubrin für die Berechnung der Kristallstrukturen
- Frau K. Wohlbold und Herrn J. Trinkner für die Messung der Massenspektren
- Herrn Dr. B. Sarkar für die Messung der ESR-Spektren
- Herrn Dr. Anders Gabrielsson für zahlreiche Ideen und Vorschläge

Weiterhin danke ich den Mitgliedern des Arbeitskreises Kaim für eine schöne und abwechslungsreiche Zeit voller konstruktiver Zusammenarbeit an der Universität, und die gemeinsamen Erlebnisse außerhalb.

“TO BE WHAT YOU ARE, AND BECOME
WHAT YOU ARE CAPABLE OF BECOMING,
IS THE BEST CHOICE TO LIVE
AND A GOOD REASON TO FIGHT FOR.”

Basierend auf einem Motto
beschrieben von L. Coleman

Know your chemistry and know the theory,
then you need not fear the result of a hundred syntheses.
If you know your chemistry, but not the theory,
for every product achieved you will get byproducts
Worse then, if you don't know your chemistry nor the theory.
Then you will succumb in every synthesis.

Basierend auf *Sūnzǐ bīngfǎ*
„Sun-Tzu über die Kriegskunst“

Kapitel 1 Einleitung	8-12
1.1. Einleitung	8-12
Kapitel 2 Kupferkomplexe mit den N₂Se-Liganden R₁R₂sebi	13-58
2.1. Einleitung	13-15
2.2. Synthese der (1- <i>H</i> /1-Methyl)(2-methyl/2-isopropyl/2-phenyl)-seleno-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazoliganden (R ₁ R ₂ sebi)	16-19
2.3. Komplexe der Liganden L1-L6 mit Kupfer in den Oxidationsstufen (I) und (II)	19-42
2.3.1. Cu(I)-Komplexe der Liganden L1-L6	19-34
2.3.1.1. Die Cu(I)-Komplexe [Cu(msebi) ₂]PF ₆ und [Cu(mmsebi) ₂]PF ₆	21-24
2.3.1.2. Die Cu(I)-Komplexe [Cu(psebi) ₂]PF ₆ und [Cu(mpsebi) ₂]PF ₆	24-28
2.3.1.3. Die Cu(I)-Komplexe [Cu(iprsebi) ₂]PF ₆ und [Cu(miprsebi) ₂]PF ₆	28-34
2.3.2. Cu(II)-Komplexe der Liganden L1 und L3	34-40
2.3.2.1. Die Cu(II)-Komplexe [Cu(msebi) ₂ Cl]Cl * 2 MeOH und [Cu(msebi) ₂ (MeOH)](BF ₄) ₂	35-38
2.3.2.2. Der Cu(II)-Komplex Cu(psebi) ₂ Cl ₂	39-40
2.3.3. Vergleich der Komplexe	38-40
2.4. Elektrochemisches Verhalten der Komplexe K1-K9	43-51
2.5. ESR-Spektroskopie der Cu(II)-Komplexe K7, K8 und K9	51-55
2.6. UV-Vis-Spektroskopie der Cu(II)-Komplexe K7, K8 und K9	56-58
Kapitel 3 Kupferkomplexe mit Reedijks N₂S₂N-Liganden	59-83
3.1. Einleitung	59-62
3.2. Ligandensynthesen	63-67
3.3. Darstellung der Cu(I)-Komplexe mit den Liganden BBDH, BMBDH, BBDHp und BMBDHp	67-74
3.3.1. Der Cu(I)-Komplex [Cu(BBDH)]PF ₆	68-69
3.3.2. Der Cu(I)-Komplex [Cu(BMBDH)]PF ₆	69-73
3.3.3. Der Cu(I)-Komplex [Cu(BBDHp)]PF ₆	73-74
3.3.4. Der Cu(I)-Komplex [Cu(BMBDHp)]PF ₆	74

3.4. Elektrochemisches Verhalten der Komplexe RK1-RK4	75-79
3.5. Katalyseversuche mit den Cu(I)-Komplexen der N,S,S,N-Liganden	79-83
Kapitel 4 Silberkomplexe mit den N,Se-Liganden R₁R₂sebi	84-102
4.1. Einleitung	84-86
4.2. Komplexe der Liganden L1-L6 mit Silber in der Oxidationsstufe (+I)	86-97
4.2.1. Der Ag(I)-Komplex [Ag ₂ (msebi) ₂ (CH ₃ CN) ₂]BF ₄	88-90
4.2.2. Der Ag(I)-Komplex [Ag(mmsebi) ₂]BF ₄	90-91
4.2.3. Die Ag(I)-Komplexe [Ag(psebi) ₂]BF ₄ und [Ag(mpsebi) ₂]BF ₄	91-94
4.2.4. Die Ag(I)-Komplexe [Ag(iprsebi) ₂]BF ₄ und [Ag(miprsebi) ₂]BF ₄	95-97
4.3. Struktureller Vergleich der Ag(I)-Komplexe K11, K13, K14 und K15 mit ihren Cu(I)- Analoga K3, K4 und K5	99-102
Kapitel 5 Ein tripodaler Skorpionsligand und seine Kupferkomplexe	103-117
5.1. Einleitung	103-106
5.2. Synthese des Liganden	106-110
5.3. Synthese der BisBIBisT-amin-Komplexe des Cu(I) und Cu(II)	110-112
5.4. Cyclovoltammetrische Untersuchung der Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe des BisBIBisT-aminliganden	113-114
5.5. ESR- und UV/Vis-Spektren des Komplexes [Cu ^(II) (BisBIBisT-Amin deprot.)(BF ₄)	114-117
6. Experimenteller Teil	118-138
6.1. Verwendete Messgeräte	118
6.2. Arbeitsvorschriften	119
6.3. Synthesen	119-138
6.3.1.1-6.3.1.4. Synthesen der R ₁ -1 <i>H</i> -Benzimidazol-Liganden	120-121
6.3.1.5. Darstellung von 2-(Chloromethyl)-1-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	121-122
6.3.1.6. Darstellung der 1-Methyl-1 <i>H</i> -benzimidazolidanden	122-124
6.3.2. Synthese der Cu(I)-Komplexe aller 6 R ₁ R ₂ sebi-liganden	124-126
6.3.3. Synthese einiger Cu(II)-Komplexe zweier R ₁ R ₂ sebi-liganden	126-127

6.3.3.1. Darstellung von [Cu(II)(msebi) ₂ Cl]Cl * 2 MeOH	126-127
6.3.3.2. Darstellung von [Cu(II)(msebi) ₂ (MeOH)]BF ₄	127
6.3.3.3. Darstellung von [Cu(II)(psebi) ₂ Cl ₂]	127
6.3.4. Synthesen der Ag(I)-Komplexe aller 6 R ₁ R ₂ sebi-liganden	128-130
6.3.5. Synthesen der Bis(1 <i>H</i> -benzimidazolyl)bis(thioether)-liganden	130-134
6.3.5.1. Darstellung von 1,6-Bis(2-1 <i>H</i> -benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (BBDH)	130-131
6.3.5.2. Darstellung von 1,6-Bis(N-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan (BMBDH)	131
6.3.5.3. Darstellung von 1,7-Bis(2-carboxyl)-2,6-dithiaheptan	131-132
6.3.5.4. Darstellung von 1,7-Bis(2-1 <i>H</i> -benzimidazolyl)-2,6-dithiaheptan (BBDHp)	132
6.3.5.5. Darstellung von 1,7-Bis(N-methyl-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (BMBDHP)	132
6.3.6. Synthesen der Cu(I)-Komplexe der Bis(1 <i>H</i> -benzimidazolyl)bis(thioether)-Liganden	134-136
6.3.7. Synthese des Bis-1 <i>H</i> -benzimidazol-bisthioetherliganden BisBIBisT-amin	136
6.3.7.1. Darstellung von Bis(<i>N</i> -(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)methyl)methanamin	136
6.3.7.2. Darstellung von (<i>N</i> -(1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl)methyl)- <i>N</i> -({ 1-[2-(ethylsulfanyl)ethyl]-1 <i>H</i> -benzimidazol-2-yl}methyl)-2-(ethylsulfanyl)ethanamin = BisBIBisT-amin	137-138
6.3.7.3. Darstellung von [Cu(II)(BisBIBisT-amin)]BF ₄	138
7. Zusammenfassung	139-143
8. Summary	144-148
9. Literaturverzeichnis	149-151

KAPITEL 1

1.1 Einleitung

Den Kupferproteinen ist seit gut 30 Jahren große Aufmerksamkeit in der bioanorganischen Forschung zuteil geworden.^[1] Es ist gelungen, durch große Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgendiffraktometrie von Proteinen eine Vielzahl davon strukturell zu charakterisieren, und nun konnten genaue Informationen über die Umgebung des Metallzentrums gewonnen werden. Um die Mechanismen dieser Reaktionszentren besser untersuchen zu können – oder eventuell sogar nutzbar zu machen – ist die Modellierung durch niedrigmolekulare Komplexverbindungen ein wichtiges Gebiet der anorganischen Chemie geworden.^[2] Die Beziehungen zwischen Ligand und Metall lassen sich in diesen Modellverbindungen ohne den störenden Einfluss der Proteinhülle oft systematischer untersuchen als im Enzym selbst. Der Imidazolrest der Aminosäure Histidin spielt eine besonders wichtige Rolle bei der strukturellen und funktionellen Modellierung, er ist in der Mehrheit der Kupferproteine Teil des Ligandengerüsts im aktiven Zentrum. In Modellverbindungen wird das Histidin häufig durch eine Imidazolgruppe modelliert.^[1,3] Aufgrund der höheren Beständigkeit wurden bei den hier verwendeten Liganden der Benzimidazolrest statt des Imidazolrests verwendet. Weitere wichtige Liganden in den aktiven Zentren von Kupferproteinen sind der Thiolatrest des Cysteins und der Thioetherrest des Methionins.

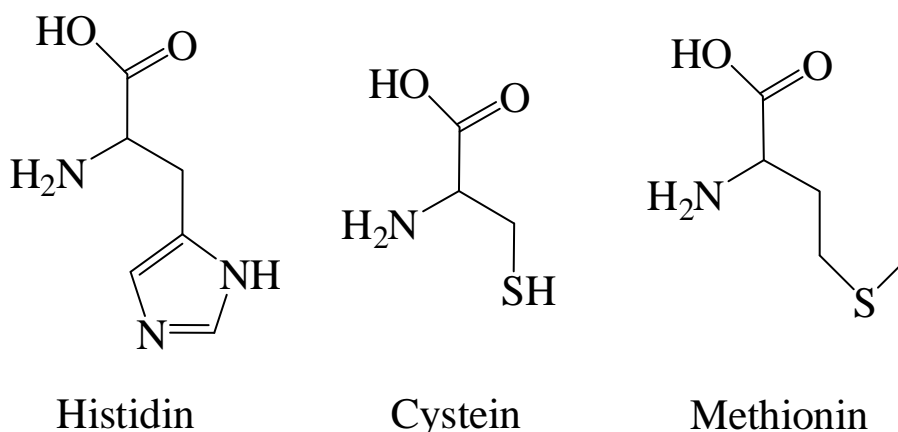


Abbildung 1.1.1: Die drei in den aktiven Zentren von Kupferproteinen hauptsächlich vorzufindenden Aminosäuren (in racemischer Form dargestellt)

In der Natur spielt neben dem Schwefel auch das weitaus seltenere Selen eine essenzielle Rolle. Dieses agiert zum einen selektiv über die 21. essentielle Aminosäure Selenocystein, oder auch unselektiv durch den Einbau der Aminosäuren Selenocystein oder Selenomethionin.^[4,5] Um die gegenüber dem Schwefel veränderten Eigenschaften des Selen in Kupferproteinen zu untersuchen, wurde hier eine Gruppe von zweizähligen Liganden entwickelt, die als Donorset eine Benzimidazolgruppe und einen Selenoether besitzen. Die gleichen Liganden mit einer Thioethergruppe statt einer Selenoethergruppe waren zuvor bereits von J. Rall^[6] und M. Albrecht^[7] untersucht worden.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich daher mit den Eigenschaften von Komplexen von N²Se-Liganden mit Kupfer (in den Oxidationsstufen +I und +II).

Bei den N²Se-Liganden handelt es sich um Verbindungen vom Typ 1-(R₁)-2-(R₂-Selenomethyl)-1*H*-benzimidazol, wobei für R₁ entweder Wasserstoff oder eine Methylgruppe, für R₂ eine Methyl-, Isopropyl- oder Phenylgruppe verwendet wurde.

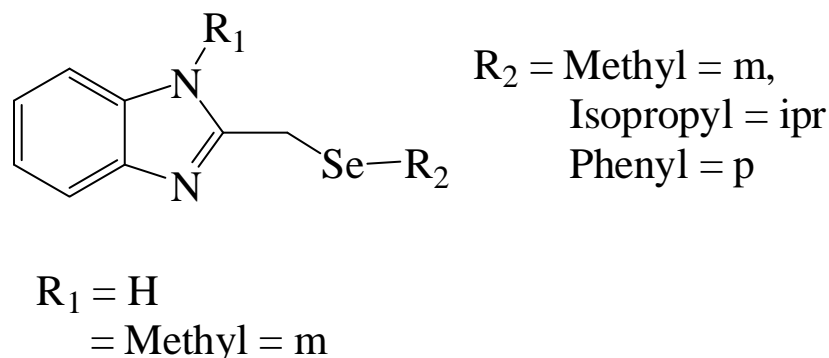
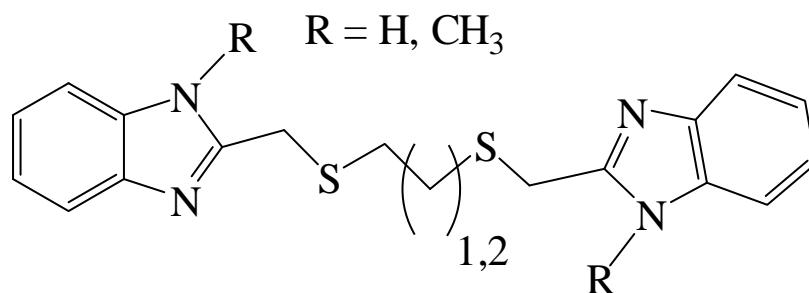


Abbildung 1.1.2: *Eingesetzte Stickstoff-Selen-Liganden R₁R₂sebi*

Die Kupferkomplexe [Cu(R₁R₂sebi)₂]ⁿ⁺ (n = 1,2) dienen unter anderem als Modellsysteme für die modifizierten Typ 1-Zentren in „blauen“ Selenoproteinen. Die originalen schwefelhaltigen Typ 1-Proteine werden als Elektronentransferzentren genutzt, indem am Kupferzentralatom ein Wechsel zwischen den Oxidationsstufen (+I) und (+II) stattfindet.^[8] Das Verhalten entsprechender Selenoproteine ist bisher wenig bekannt, daher soll es anhand der [Cu(R₁R₂sebi)₂]ⁿ⁺-Modellsysteme mit Cu(I)- und Cu(II)-Zentren untersucht werden.

Eine weitere Variationsmöglichkeit liegt darin, größere Chelatliganden einzusetzen, die bereits über sämtliche für eine vollständige Koordination am Kupferzentrum notwendigen Donoratome verfügen. Von Reedijk et al.^[9-12] wurde ein mit zwei Benzimidazolresten und

zwei Thioethern ausgestattetes Ligandensystem zur strukturellen Modellierung von Typ 1-zentren verwendet. Deren Kupfer(I)-Komplexe zeichnen sich durch eine weit höhere Stabilität gegen Sauerstoff aus, als dies bei den von Rall und Albrecht untersuchten Kupfer(I)-Komplexen der N^S-Liganden der Fall ist.



BBDH, BMBDH, BBDHp, BMBDHp
(N,S,S,N-Liganden)

Abbildung 1.1.4: Das von Reedijk et al. verwendete Ligandensystem

BBDH = 1,6-Bis(2-1H-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan

BMBDH = 1,6-Bis(N-methyl-1H-benzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan

BBDHp = 1,7-Bis(2-1H-benzimidazolyl)-2,6-dithiaheptan

BMBDHp = 1,7-Bis(N-methyl-1H-benzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan

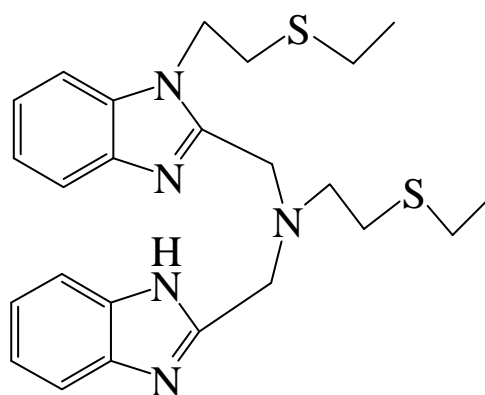
Diese N,S,S,N-Liganden sind Verdopplungen der von Rall und Albrecht verwendeten N^S-Liganden. In Kapitel 3 werden die elektrochemischen Eigenschaften der N,S,S,N-Cu(I)-Komplexe untersucht, und ihre potentielle Eignung als Katalysatoren für eine Sauerstoffübertragung auf ein Substrat untersucht.

Die wichtige Funktion der Monooxygenierung wird von verschiedenen Kupferproteinen erfüllt, wie zum Beispiel von der mit Typ 3-Zentren ausgestatteten Tyrosinase.^[13] Das aktive Zentrum dieses Enzyms besteht aus zwei nahe beieinander liegenden Kupferionen, die jeweils von den Imidazolringen dreier Histidinreste koordiniert sind. Im aktiven Zentrum des Enzyms Peptidylglycin α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) ist ein Histidinrest durch Methionin ersetzt, so dass zwei verschieden koordinierte Kupferionen (Cu_A und Cu_B) vorliegen. Das methioninhaltige Cu_B bindet Disauerstoff in Form von Superoxid.^[14]

Die ähnlich aufgebauten Cu(I)-Komplexe der N,S,S,N-Liganden sollten prinzipiell in der Lage sein, Sauerstoff auf ein Substrat wie etwa Cyclohexen zu transferieren.

Im Kapitel 4 werden Komplexe mit einem N,N,N,S,S-Skorpion-Liganden behandelt. Diese Gruppe der tertiären Amine verdanken ihren Namen der Tatsache, dass sie einem Skorpion ähneln. Sie haben zwei mit Stickstoffdonoren versehene „Arme“, und einen durch ein aliphatisches, tertiäres Amin repräsentierten „Körper“ mit einem Thioether“schwanz“.

Derartige Liganden dienen seit einigen Jahren dazu, die bei tiefen Temperaturen isolierbaren Zwischenprodukte der Reaktion von Kupfer(I)-Komplexen mit Disauerstoff, darzustellen.^[15] Mit dem neuen Skorpionliganden BisBiBisT-amin sollte versucht werden, Cu(I)-Komplexe darzustellen, die später für die Generierung und Isolierung von Cu-Oxo-Spezies verwendet werden können.



BisBiBisT-amin

N-((1*H*-Benzimidazol-2-yl)methyl)-2-ethylthio)-
N-((1-(2-ethylthio)ethyl)-1*H*-benzimidazol-2-yl)
 methyl)ethanamin

Abbildung 1.1.5: Der Skorpionligand BisBiBisT-amin

Der Ligand verfügt über ein mit zwei stark basischen Benzimidazol-Stickstoffdonoren und einem tertiären aliphatischen Amin ausgestattetes Grundgerüst, an dem zwei verschieden positionierte Thioetherreste befestigt sind. Daraus ergeben sich mehrere Möglichkeiten der Koordination an ein Cu(I)-Zentrum. Diese Vielseitigkeit sollte den Cu(I)-Komplex zur Bildung einer oder sogar mehrerer Cu-Oxo-Spezies befähigen.

Die zuvor zur Darstellung von selenhaltigen Typ 1-Kupferzentren verwendeten N⁴Se-Liganden werden im Kapitel 5 mit einem weiteren Münzmetall umgesetzt, dem schwereren Homologen Silber. Die Ag(I)-Komplexe werden sowohl spektroskopisch als auch strukturell untersucht und mit den analogen Cu(I)-Komplexen im Vergleich diskutiert.

Beide Metallzentren binden an den Stickstoff- und den Selendonor. Die im Vergleich zu Cu(I) höhere Affinität der Ag(I)-Zentren zu den Selenatomen führt zu ungewöhnlichen Koordinationsgeometrien.

Diese Komplexe zeichnen sich durch thermische Instabilität aus, und zerfallen dabei unter Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen zu Kupfer- bzw. Silberseleniden. Zudem kann man sie mit Gallium- oder Indiumorganylen umsetzen, um so zweikernige (Ag,Cu)(Ga,In)₂Se₂-Komplexe zu erhalten. Diese lassen sich zu Materialien der Zusammensetzung (Ag,Cu)(Ga,In)Se₂ thermolysieren, die heute schon in CIGS Photohalbleitern und Solarzellen verwendet werden.

Der Halbleiter AgGaSe₂ ist aufgrund seiner optisch nichtlinearen Eigenschaften für die Herstellung von optisch parametrischen Oszillatoren (OPOs) geeignet. Diese ermöglichen spezielle Laser, die über weite Bereiche moduliert werden können und so z.B. im mittleren und fernen IR-Bereich sowie im Teraherzbereich monochromatisch strahlen können. ^[16]

KAPITEL 2

2.1. Einleitung

Liganden vom Typ 1-Methyl-2-(alkylthio)methylbenzimidazol wurden bereits von J. Rall und M. Albrecht zur Synthese bioanorganischer Modellverbindungen verwendet.^[6,7]

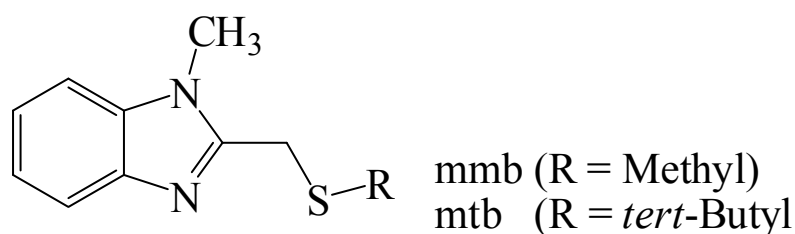


Abbildung 2.1.1: Liganden vom Typ 1-Methyl-2-(alkylthio)methylbenzimidazol

Sie eignen sich für die minimale strukturelle und Reaktionsmodellierung von Typ 1-Kupferzentren in „blauen“ Kupferproteinen.

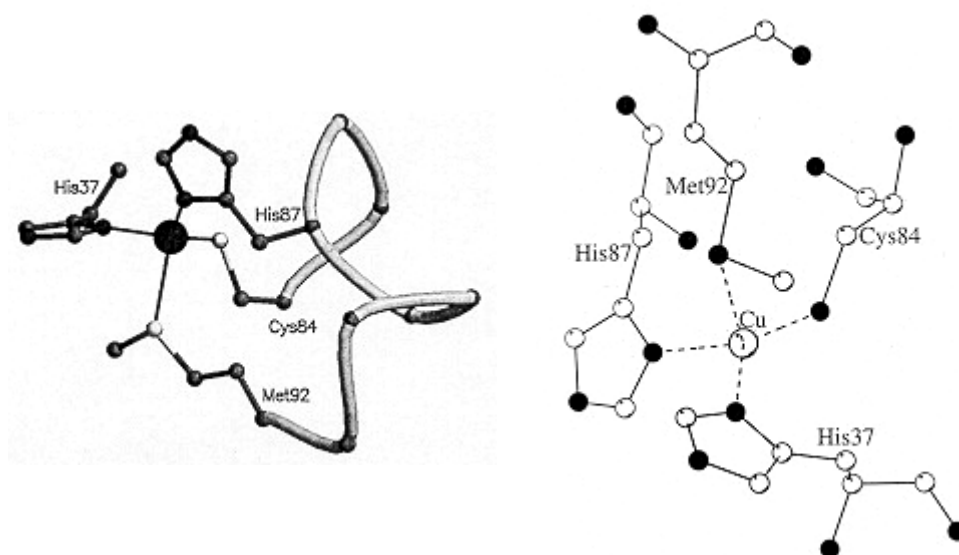


Abbildung 2.1.2: Typ 1-Kupferzentrum des Proteins Plastocyanin in oxidierter Form (von *Populus nigra*, der Schwarzpappel)^[17]

Ein typisches Protein mit einem Typ 1-Kupferzentrum ist das Plastocyanin, das von Freeman et al. strukturell charakterisiert werden konnte.^[17] Das Kupferzentrum besitzt eine N,N,S,S-Koordination. Es ist umgeben von zwei Histidinen (37 und 87) als Imidazol-Stickstoffdonoren, dem Cystein (84) als starkem Thiolat-Schwefeldonor und dem Methionin 92 als schwachem Thioether-Schwefeldonor (die Zahlen hinter den Aminosäuren geben ihre Positionen in der Aminosäurekette des Enzyms an).

Kupfer bevorzugt in der Oxidationsstufe +I als d^{10} -System die Koordinationsgeometrien linear, trigonal-planar und am häufigsten tetraedrisch, in der Oxidationsstufe +2 als das prototypische d^9 -Jahn-Teller-System quadratisch-planar/ oktaedrisch verzerrt, quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal. Dies hat bei einem Wechsel der Oxidationsstufe Reorganisationseffekte zur Folge, die bei Komplexen der Form $[CuL_n]^{n+}$ beobachtet wurden.^[27,28]

Im Gegensatz zu früher verwendeten monomolekularen Polychelatliganden, wie sie von Reedijk, Reed und anderen als Modellsysteme für Typ 1 Zentren verwendet worden sind^[9,11, 18-27], haben Liganden vom Typ 1-Methyl-2-(alkylthio)methyl-1*H*-benzimidazol den Vorteil, dass sie eine Konformationsänderung am Kupferzentrum zulassen, und somit den aktiven Zentren in den Enzymen ähnlicher sind.

In der Natur beobachtet man ein solches Verhalten bei den Elektrontransfer-Proteinen (Cupredoxinen) mit Typ 1 Zentrum.^[1,3,29-32] Der schnelle Elektronentransfer wird einer aufgezwungenen Koordinationsgeometrie zugeschrieben, dem „entatischen“ Zustand, der zwischen den optimalen Cu^{+I} - und Cu^{+II} -Anordnungen liegt.^[1,3,32]

Der Einsatz von Polychelat- und/oder sperrigen Liganden sicherte jedoch eine gewisse Stabilität der Verbindungen. Die intrinsischen Koordinationsänderungen bei einem $Cu(I)/Cu(II)$ -Übergang können mit diesen sehr rigiden Liganden jedoch nicht völlig aufgeklärt werden.

Die Wahl zweier zweizähliger Liganden, wie der von Rall und Albrecht verwendeten $N^{\wedge}S$ -Liganden ermöglicht dem Kupferzentrum ein ähnliches Maß an Flexibilität, wie dies auch in den Typ 1-Kupferzentren der Cupredoxine der Fall ist.

In der Biosphäre tritt das Selen anstelle des Schwefels in den beiden Selenoaminosäuren Selenocystein und Selenomethionin auf.^[4,5,33] Das Selenocystein, die 21. lebensnotwendige Aminosäure, ist Teil der aktiven Zentren von bisher 30 bekannten Selenoproteinen.^[33] Zudem werden beide Aminosäuren zufällig in Proteine eingebaut.^[33] Typ 1-Kupferzentren enthalten sowohl das Cystein als auch das Methionin als Liganden, somit sind auch

Typ 1-Kupferzentren mit Selenocystein und Selenomethionin denkbar, wenn auch bisher in der Biosphäre unbekannt.

Um den Einfluss des in der Natur wesentlich selteneren, aber dennoch biologisch relevanten Selen zu untersuchen, wird hier ein auf den von J. Rall und M. Albrecht verwendeten Liganden vom Typ 1-Methyl-2-(alkylthio)methyl-1*H*-benzimidazol basierendes System entwickelt, bei dem der Schwefel durch Selen substituiert ist. Zusätzlich wird der Rest am Benzimidazol-Stickstoff variiert, um den Einfluss von Protonen zu untersuchen.

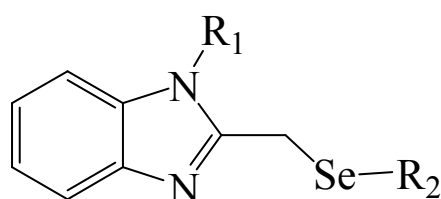


Abbildung 2.1.3: Liganden vom Typ R_1R_2sebi

Die Nomenklatur dieser Liganden erfolgt nach dem Prinzip R_1R_2sebi , also zum Beispiel *msebi* für 2-Methylselenomethyl-1*H*-benzimidazol, oder *mpsbi* für 1-Methyl-2-phenylselenomethyl-1*H*-benzimidazol.

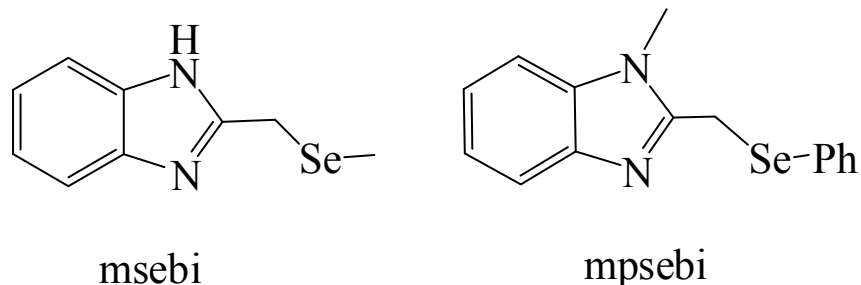


Abbildung 2.1.4: Die beiden Stickstoff-Selen-Liganden *msbi* und *mpsbi*

Diese Liganden sollen zur Darstellung von Cu(I)- und Cu(II)-Komplexen verwendet werden, um damit die strukturellen und funktionellen Eigenschaften von selenhaltigen Typ 1-Kupferzentren untersuchen zu können, und somit deren Unterschiede zu den originalen schwefelhaltigen Typ 1-Kupferzentren zu erkennen.

2.2. Synthese der (1-*H*/1-Methyl)(2-methyl/2-isopropyl/2-phenyl)-seleno-methyl-1*H*-benzimidazolliganden (R₁R₂sebi)

Die Synthese der (R₁R₂sebi)-Liganden erfolgt allgemein über folgende zweistufige Route:

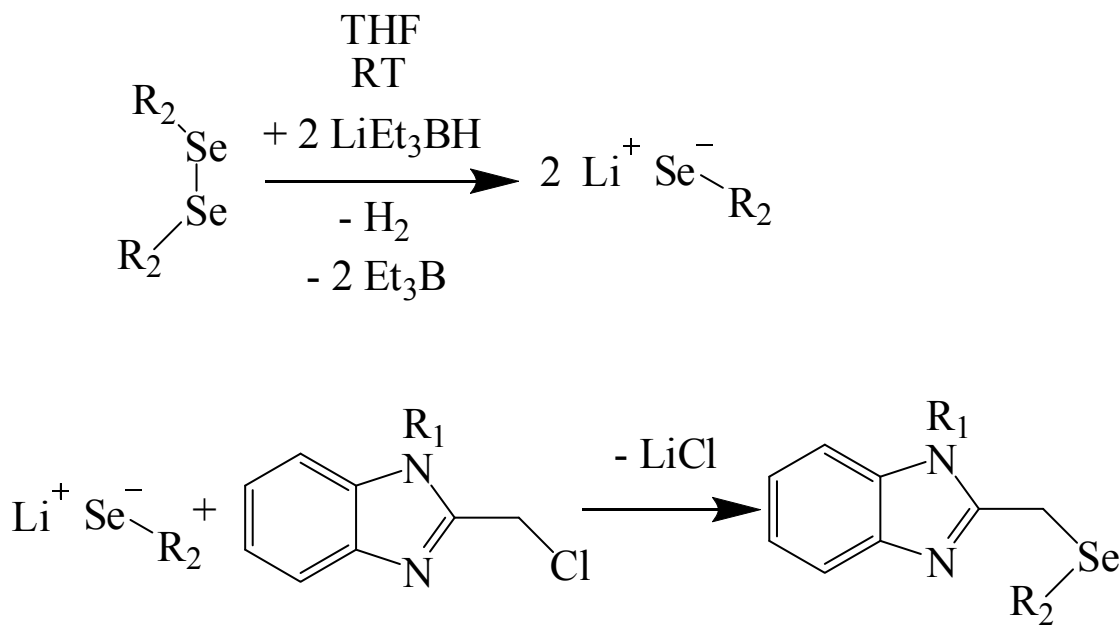


Abbildung 2.2.1: Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung der R₁R₂sebi-Liganden

Der Rest R₂ an den R₁R₂sebi-Liganden wird durch die Auswahl eines entsprechend substituierten Diselenids variiert, es wurden die Reste Methyl, Isopropyl und Phenyl verwendet, um verschiedene sterische und elektronische Effekte untersuchen zu können. Das Diphenyl- und Dimethyldiselenid kann käuflich erworben werden, das Diisopropyldiselenid wurde am B.A.R.C (Bhabha Atomic Research Center) in Mumbai (Bombay, Indien) durch Reaktion von Natriumselenid und Isopropylchlorid dargestellt. Der erste Schritt, die Reduktion des Diselenids, kann auch mit anderen Reduktionsmitteln (Hydrazin/NaOH, NaBH₄) durchgeführt werden.

In einem zweiten Schritt wird das sehr nucleophile Selenid mit 2-Chlormethyl-1*H*-benzimidazol oder 1-Methyl-2-chlormethyl-1*H*-benzimidazol in einer nucleophilen Substitution umgesetzt.

Das 2-Chloromethyl-1*H*-benzimidazol kann man käuflich erwerben, das 1-Methyl-2-Chloromethyl-benzimidazol auf folgendem Weg (mit über 95 % Ausbeute) synthetisieren.

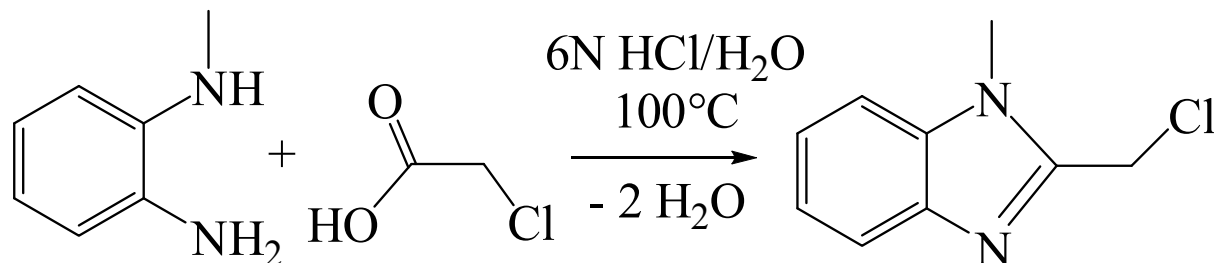


Abbildung 2.2.2: Synthese von 1-Methyl-2-chlormethyl-1*H*-benzimidazol

Damit kann man den Rest R₁ an den R₁R₂sebi-Liganden variieren. Insgesamt ergeben sich so sechs mögliche Liganden:

Verbindung	Abkürzung	Nummer
2-Methylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	msebi	L1
1-Methyl-2-methylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	mmsebi	L2
2-Phenylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	psebi	L3
1-Methyl-2-phenylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	mpsebi	L4
2-Isopropylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	iprsebi	L5
1-Methyl-2-isopropylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol	miprsebi	L6

Tabelle 2.2.1: Übersicht über die verwendeten R₁R₂sebi-Liganden

Alle Liganden wurden mit Ausbeuten von 40-55 % synthetisiert, durch Säulenchromatographie gereinigt und mittels ¹H-, ¹³C- sowie ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnten im ¹H- und im ¹³C-NMR-Spektrum die typischen Selenatelliten beobachtet werden (⁷⁷Se mit Kernspin I = 1/2, 7.63 % natürliche Häufigkeit)

Bei dem iprsebi-Liganden **L5** beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum für die beiden H11 der CH₂-Gruppe ein Singulett bei 4.01 ppm, für das H13 der CH-Gruppe ein Heptett bei 3.22 ppm und für die beiden CH₃-Gruppen H14a und H14b ein Dublett bei 1.40 ppm. Zusätzlich kann man noch zwei weitere, kleinere Signale mit konstantem Abstand beobachten. Es handelt sich um die ⁷⁷Se,¹H-Satelliten, mit einer Kopplungskonstante von J_(Se-H) = 7.6 Hz. Ebenso beobachtet man eine ⁷⁷Se,¹³C-Kopplung im ¹³C-NMR-Spektrum die Kopplungskonstante beträgt J_(Se-C) = 30 Hz.

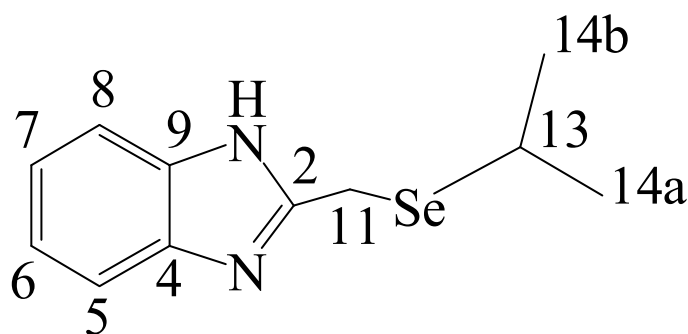
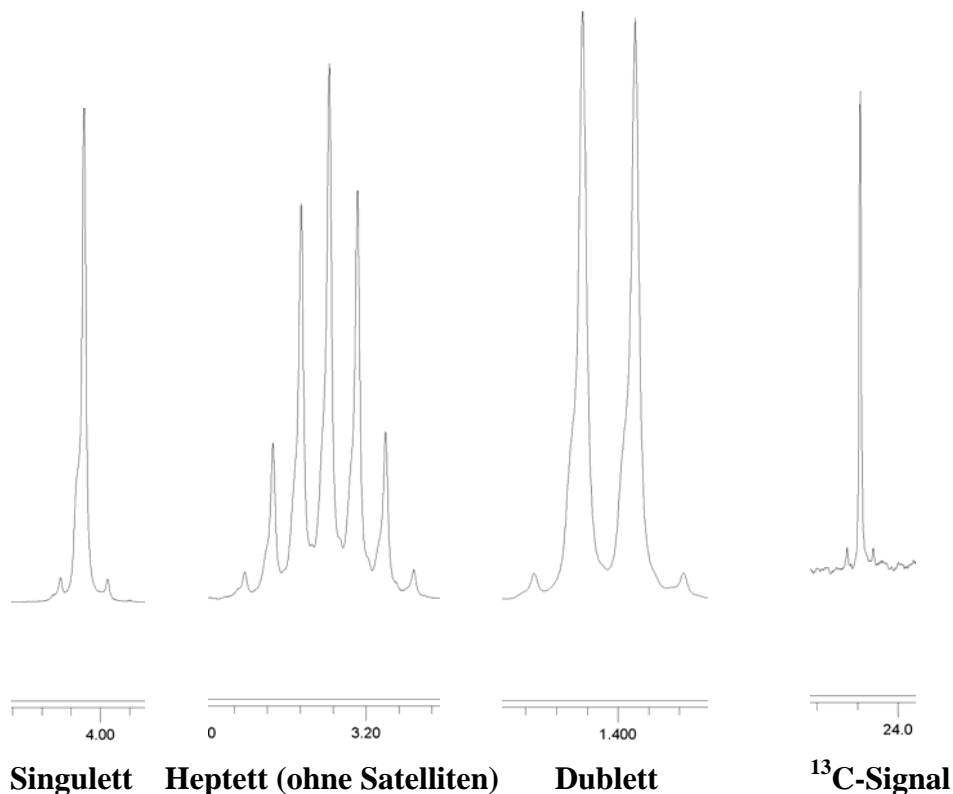


Abbildung 2.2.3: Der Ligand iprsebi L5

Abbildung 2.2.4: durch Se-H- bzw. Se-C-Kopplung hervorgerufene Selenatelliten im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum des Liganden iprsebi (L5)

Es handelt sich um luft- und wasserstabile, farblose Verbindungen.

Die Liganden L1 - L4 konnten zudem mittels Einkristalldiffraktometrie strukturell charakterisiert werden. Dabei ergaben sich für die einzelnen Liganden folgende kristallographische Parameter:

Ligand	Kristallsystem	Raumgruppe	R ₁ -Wert	wR ₂ -Wert
L1	orthorhombisch	<i>Pbca</i>	0.046	0.0978
L2	orthorhombisch	<i>Pca2₁</i>	0.0411	0.0907
L3	trigonal	<i>R-3</i>	0.0499	0.0857
L4	monoklin	<i>P2₁/c</i>	0.0604	0.124

Tabelle 2.2.2: kristallographische Parameter der Liganden L1-L4

Die direkte Umgebung des Selens hat folgende Abstände und Winkel:

Ligand	Se-C(R ₂)-Abstand (in Å)	-CH ₂ -Se-Abstand (in Å)	C-Se-C-Winkel (in °)
L1	1.93(1)	1.96(1)	97.1(1)
L2	1.93(1)	2.02(1)	95.8(3)
L3	1.92(1)	1.98(1)	100.58(1)
L4	1.92(1)	1.98(1)	98.20(1)

Tabelle 2.2.3: ausgewählte Abstände und Winkel der Liganden **L1-L4** im Kristall

Cyclovoltammetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich um „innocent ligands“ handelt, die nicht in besonderer Weise elektrochemisch aktiv sind. Ab einem Oxidationspotential von 1.1 V (vs. Fc/Fc⁺) beobachtet man unabhängig vom Lösungsmittel in allen Fällen eine irreversible Oxidation ohne jegliche Reduktion, die als Zerfall des Liganden zu betrachten ist. Wahrscheinlich bricht nach der Oxidation die Se-C-Bindung, was zur Bildung des stabilen 1R₁-2-Methyl-benzimidazoliumkations und eines R₂-Se*-Radikals führt, das zum (R₂)₂-Diselenid rekombiniert.

2.3. Komplexe der Liganden **L1-L6** mit Kupfer in den Oxidationsstufen (I) und (II)

2.3.1. Cu(I)-Komplexe der Liganden **L1-L6**

Komplexe der Liganden **L1-L6** konnten durch Reaktion von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ in Acetonitril unter Argon bei Raumtemperatur dargestellt werden.

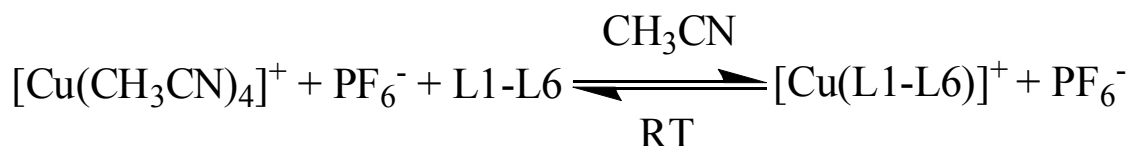


Abbildung 2.3.1.1: Darstellung der Cu(I)-Komplexe der Liganden **L1-L6**

Die Reinigung erfolgte durch Ausfällen mittels Hexan, die Ausbeuten lagen bei 60-80 %.

Synthetisierte Komplexverbindungen:

Verbindung	Abkürzung	Nummer
[Cu(2-Methylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol) ₂] ₂ PF ₆	[Cu(msebi) ₂] ₂ PF ₆	K1
[Cu[1-Methyl-2-methylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol) ₂] ₂ PF ₆	[Cu(mmsebi) ₂] ₂ PF ₆	K2
[Cu(2-Phenylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol) ₂] ₂ PF ₆	[Cu(psebi) ₂] ₂ PF ₆	K3
[Cu(1-Methyl-2-phenylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol) ₂] ₂ PF ₆	[Cu(mpsebi) ₂] ₂ PF ₆	K4
[Cu(2-Isopropylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol) ₂] ₂ PF ₆	[Cu(iprsebi) ₂] ₂ PF ₆	K5
[Cu(1-Methyl-2-isopropylselenomethyl-1 <i>H</i> -benzimidazol) ₂] ₂ PF ₆	[Cu(miprsebi) ₂] ₂ PF ₆	K6

Tabelle 2.3.1.1: Übersicht über die dargestellten Cu(I)-Komplexe **K1-K6** der Liganden **L1-L6**

Es entstehen farblose, luftempfindliche Verbindungen. Da es sich bei Cu(I) um ein diamagnetisches d¹⁰-System handelt, konnten die Komplexe mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dabei musste peinlichst auf die Abwesenheit von Sauerstoff geachtet werden, da bereits Spuren davon zur Bildung von paramagnetischen Cu(II)-Komplexen mit Zerfallsprodukten der Liganden führen. Dies führt neben dem Auftauchen von neuen Signalen der Zerfallsprodukte zu einer starken Linienverbreiterung in den NMR-Spektren, die sämtliche Kopplungsmuster verschwinden lässt, und damit die Aussagekraft der Spektren minimiert. Es zeigte sich, dass die sterisch ungeschützten Komplexe **K1** und **K2** trotz Schutzgas innerhalb von 2-3 Tagen bei Raumtemperatur zersetzt wurden. Die sterisch durch die Isopropylgruppe etwas besser abgeschirmten Komplexe **K5** und **K6** waren deutlich länger stabil (für etwa 1 Woche). Die beiden durch den Phenylrest substituierten Komplexe **K3** und **K4** haben sich am stabilsten erwiesen, wobei der Cu(I)-Komplex [Cu(mpsebi)₂]₂PF₆ über einen Monat lang stabil blieb. Nur von dieser Verbindung konnte ein aussagekräftiges ⁷⁷Se-Spektrum erhalten werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte trotz der Verwendung des aprotischen Lösungsmittels Acetonitril weder bei den freien Liganden noch den Cu(I)-Komplexen ein N-H-Signal beobachtet werden, dies deutet auf einen schnellen Austausch hin.

Die hohe Empfindlichkeit der Cu(I)-Komplexe erschwerte auch cyclovoltammetrische Untersuchungen, da die Zerfallsprodukte ebenfalls elektrochemisch aktiv sind.

Trotz ihrer Empfindlichkeit konnten von den Komplexen **K1** – **K6** Einkristalle gezüchtet werden. Allerdings kristallisierten die Cu(I)-Komplexe mit den Anionen PF₆⁻ und BF₄⁻ meist

in Form von dünnen Nadelbüscheln. Lediglich von den Verbindungen [Cu(psebi)₂]PF₆ (durch Abkühlen einer konzentrierten Acetonitril-Lösung in einem NMR-Rohr unter Schutzgas erhalten) und [Cu(miprsebi)₂]PF₆ (durch Überschichten einer konzentrierten Acetonitrillösung mit Toluol und Hexan unter Schutzgas) konnten messbare Einkristalle erhalten werden.

Angesichts des unterschiedlich schnellen Zerfalls der Komplexe **K1-K6** stellt sich die Frage nach der Ursache bzw. dem Mechanismus. Die Zersetzungsprodukte werden mittels Massen- und NMR-Spektrometrie analysiert.

2.3.1.1. Die Cu(I)-Komplexe [Cu(msebi)₂]PF₆ und [Cu(mmsebi)₂]PF₆

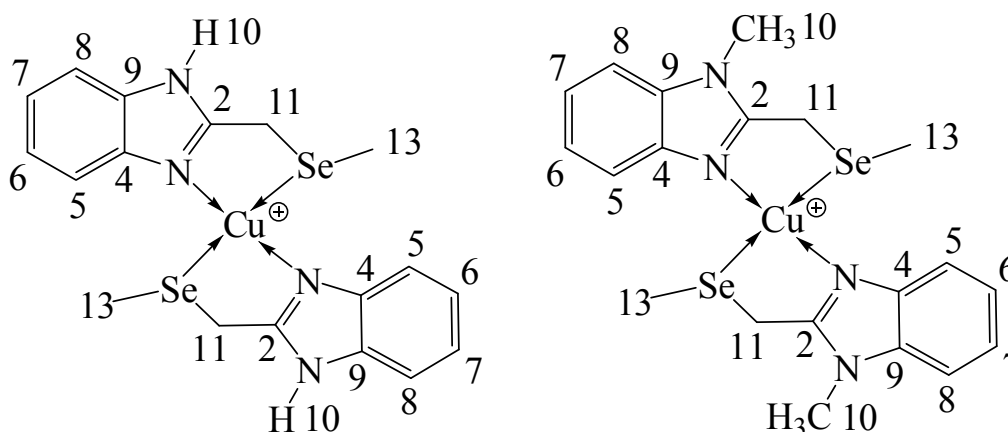


Abbildung 2.3.1.1.1: Komplexionen [Cu(msebi)]⁺ **K1** (links) und [Cu(mmsebi)]⁺ **K2** (rechts)

Im ¹H- und ¹³C-NMR-Experiment beobachtet man die bei einer Koordination an ein Metallzentrum auftretenden Verschiebungen.

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]							
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se	-Se-CH13 ₃
msebi	7.55-7.45 m		7.25-7.15 m		n.b.	-	3.93 s ; 6.9	2.04 s ; 6.9
Cu(msebi) ₂ PF ₆	7.62-7.57 m		7.33-7.28 m		n.b.	-	4.05 s	2.11 s
mmsebi	7.55 d	7.37 d	7.29-7.14 m		n.b.	3.72 s	3.93 s ; 6.9	2.02 s ; 6.9
Cu(mmsebi) ₂ PF ₆	7.65-7.50 m		7.42-7.26 m		n.b.	3.83 s	4.11 s	2.16 s

Tabelle 2.3.1.1.1: ¹H-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L1** und **L2** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe **K1** und **K2** (in CD₃CN) (n.b.: nicht beobachtet)

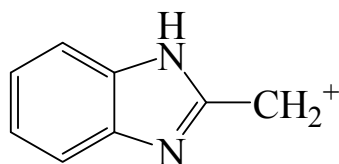
Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]									
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11	-Se-C13H ₃
msebi	154.6	139.3	139.3	123.2	123.2	115.7	115.7	-	19.7 ; 30	4.8 ; 30
[Cu(msebi) ₂]PF ₆	154.8	129.7	129.7	123.1	123.1	115.1	115.1	-	21.3	6.3
mmsebi	153.5	143.3	137.4	123.2	122.7	119.8	110.5	30.4	18.6 ; 30	4.7 ; 30
[Cu(mmsebi) ₂]PF ₆	137.3	122.9	122.3	118.1	118.1	110.4	110.4	30.3	19.9	6.2

Tabelle 2.3.1.1.2: ¹³C-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L1** und **L2** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe **K1** und **K2** (in CD₃CN)

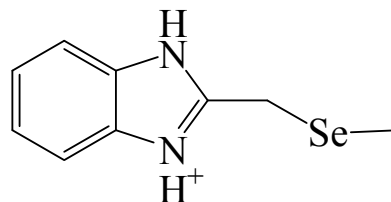
Die Koordination und damit der schwach elektronenziehende Einfluß des Cu(I)-Zentrums macht sich in einer Tieffeldverschiebung der Signale von den beiden Kohlenstoffen C11 und C13 sowie den an diesen Kohlenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen H11 und H13 bemerkbar.

Zerfall der Komplexe **K1** und **K2** an der Luft

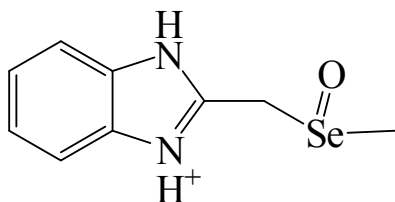
Nach dem Zerfall von **K1** und **K2** an der Luft erhält man tiefgrüne Produkte, im ESI-Massenspektrum davon sieht man im Falle von **K1** Ionen, die folgenden Spezies zugeordnet werden können:



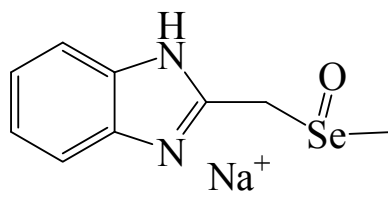
Exakte Masse: 131.06 g/mol



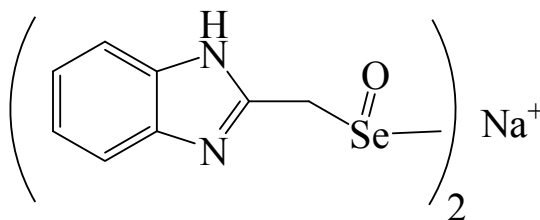
msebi Exakte Masse: 227.01 g/mol



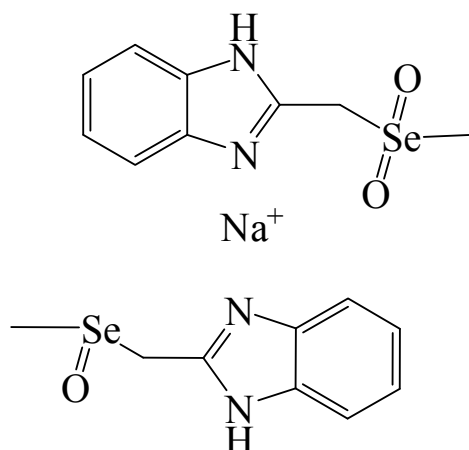
msebi-Selenoxid Exakte Masse: 243.00 g/mol



[Na(msebi-Selenoxid)]⁺ Exakte Masse: 264.99 g/mol



[Na(msebi-Selenoxid)₂]⁺ Exakte Masse: 506.98 g/mol



$[\text{Na}(\text{msebi-Selenon})(\text{msebi-Selenoxid})]^+$ Exakte Masse: 522.98 g/mol

Abbildung 2.3.1.1.2: Im Massenspektrum der Zerfallsprodukte von Komplex **K1** beobachtete Spezies (der größte Peak entspricht dem msebi selbst)

Im Falle von **K2** beobachtet man:

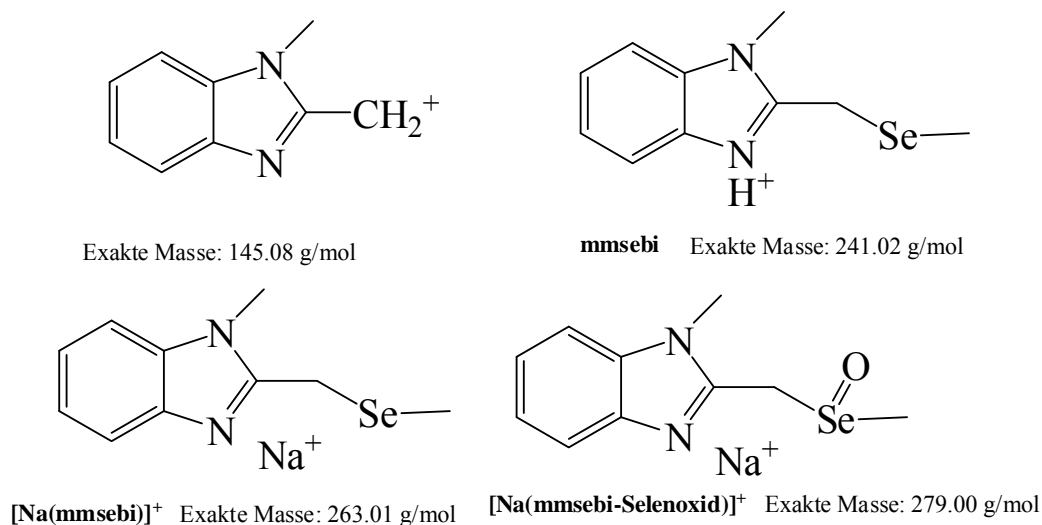


Abbildung 2.3.1.1.3: Im Massenspektrum der Zerfallsprodukte von Komplex **K2** beobachtete Spezies (der größte Peak entspricht dem mmsebi selbst)

Zur Untersuchung auf selenhaltige Abbauprodukte wurde die Zerfallsprodukt-Mischung mit dem Chelatliganden Ethylendiamintetraacetat (EDTA), etwas Natriumcarbonat und wasserhaltigem Methanol versetzt. Nach einem Tag zog man die Lösungsmittel wieder ab. Die verbleibenden Produkte konnten nun mit CDCl_3 isoliert, und mittels ^1H - sowie ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht werden, der deprotonierte, paramagnetische Cu(II)-(EDTA)-Komplex ist unlöslich.

Hierbei konnte in beiden Fällen Dimethyldiselenid als einzige Selenspezies nachgewiesen werden (¹H-NMR: Signal bei 2.6 ppm, ⁷⁷Se-NMR: Signal bei 268 ppm).

Daraus geht hervor, dass der Abbau des Liganden über eine kupferinduzierte Oxidation der Selen-Kohlenstoffbindung verläuft, bis hin zur Abspaltung, und der Rückbildung des Dimethyldiselenids. Als Zwischenprodukte entstehen durch oxidative Addition von Sauerstoff aus beiden Liganden Selenoxid-spezies, für **L1** konnte auch eine Selenon-Spezies beobachtet werden, die von einer weiteren Addition von Sauerstoff an das Selen herrührt.

2.3.1.2. Die Cu(I)-Komplexe [Cu(psebi)₂]⁺PF₆⁻ und [Cu(mpsebi)₂]⁺PF₆⁻

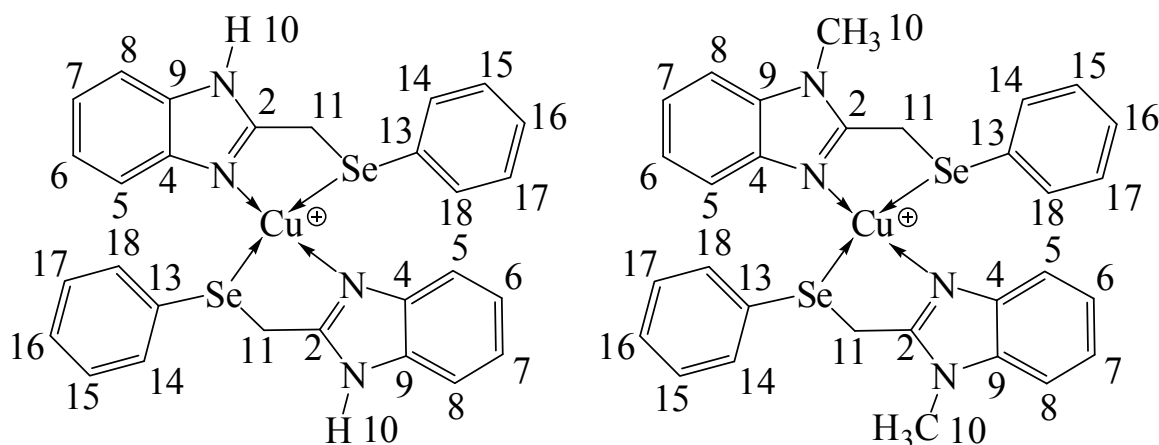


Abbildung 2.3.1.2.1: Komplexionen [Cu(psebi)]⁺ **K3** (links) und [Cu(mpsebi)]⁺ **K4** (rechts)

Im ¹H- und ¹³C-NMR-Experiment ergeben sich Signale, die im Gegensatz zum freien Liganden zu tieferem Feld verschoben sind.

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se
L3	7.58-7.50 m		7.19-7.15 m		n.b.	-	4.31 s ; 6.9
K3	7.60-7.54 m		7.24-7.18 m		n.b.	-	4.39 s
L4	7.58-7.52 m		7.20-7.15 m		n.b.	3.69 s	4.38 s ; 6.9
K4	7.55-7.49 m		7.20-7.14 m		n.b.	3.73 s	4.42 s ; 6.9

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]				
	PhH14	PhH18	PhH15	PhH16	PhH17
L3	7.50-7.46 m		7.28-7.22 m		
K3	7.43-7.38 m		7.30-7.25 m		
L4	7.51-7.44 m		7.30-7.25 m		
K4	7.30-7.24 m		7.39-7.34 m		

Tabelle 2.3.1.2.1: ¹H-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L3** und **L4** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe **K3** und **K4** (in CD₃CN) (n.b.: nicht beobachtet)

Im ⁷⁷Se-NMR-Experiment konnte nur für **K4** ein Signal gemessen werden, und zwar bei $\delta = 309.4$ ppm. Beim freien Liganden **L4** sieht man ein Signal bei $\delta = 340.3$ ppm. Nach Koordination an das Kupferzentrum erfolgt eine deutliche Verschiebung des Signals zu höherem Feld.

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11
L3	153.8	143.3	143.3	122.9	122.9	115.7	115.7	-	24 ; 30
K3	156.1	145.2	145.2	124.4	124.4	117.8	117.8	-	26
L4	153.5	143.5	136.5	123.0	122.5	118.0	110.0	30.2	22.4 ; 30
K4	155.2	129.6	129.2	123.6	123.1	118.1	110.7	30.5	23.4 ; 30

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]					
	PhC13	PhC14	PhC18	PhC15	PhC17	PhC16
L3	153.1	133.7	133.7	130.1	130.1	128.3
K3	153.7	133.5	133.5	129.6	129.6	129.0
L4	134.0	129.2	129.2	129.1	129.1	127.5
K4	135.9	129.4	129.4	128.6	128.6	128.2

Tabelle 2.3.1.2.2: ¹³C-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L3** und **L4** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe **K3** und **K4** (in CD₃CN)

Die Koordination des Cu(I) an das Selen führt zu einer Tieffeldverschiebung, die sich besonders an den Kohlenstoffatomen C11 und C13 sowie den am Kohlenstoffatom C11 befindlichen Wasserstoffatomen H11 bemerkbar macht.

Der Komplex **K3** konnte aus konzentrierter Acetonitrillösung in Form von Einkristallen erhalten werden, die strukturell aufgeklärt wurden.

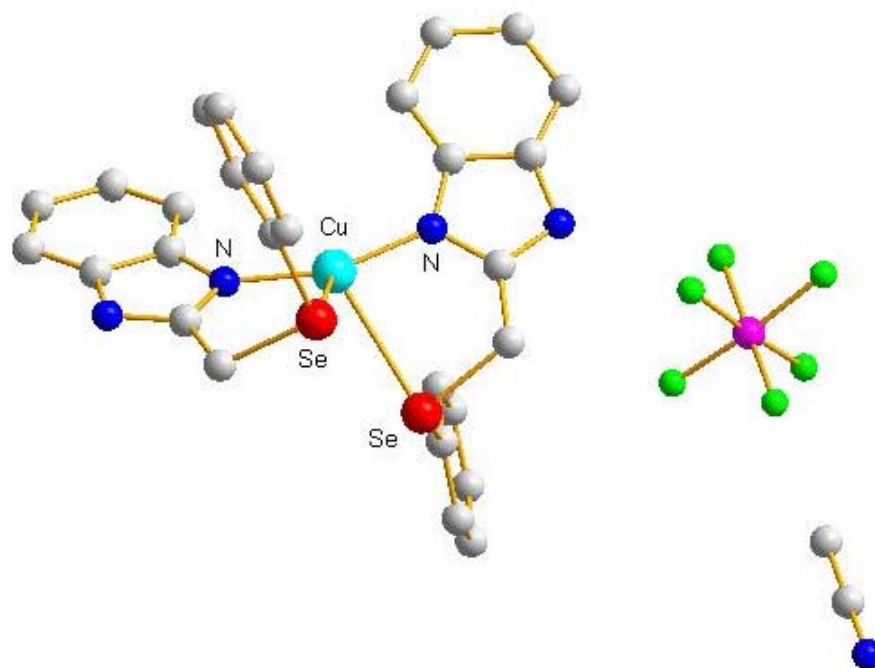


Abbildung 2.3.1.3.2: Molekülstruktur des Komplexes **K3**.

Die Raumgruppe ist $P 4/n$ im tetragonalen Kristallsystem. Der R1-Wert ist 0.0750, der wR2-Wert 0.1160.

Pro Elementarzelle liegen im Falle von **K3** ein positiv geladenes $[\text{Cu}(\text{psebi})_2]^+$ -Kation, ein neutrales $[(\text{psebi})\text{Cu}(\text{psebi deprot.})]$ -Fragment und ein negativ geladenes PF_6^- -Anion vor. Der Abstand zwischen den beiden Selendonoren liegt mit 3.62 Å etwas unter dem doppelten van-der-Waals-Radius von 1.92 Å^[58], so dass hier möglicherweise eine schwache Selen-Selen-Wechselwirkung vorliegt.

	Cu-Se (in Å)	Cu-N (in Å)	Se-Cu-Se (in °)	N-Cu-N (in °)	Se-Cu-N (in °)
K3	2.868(1)	1.907(1)	78.36(1)	157.00(1)	82.16(1) ; 116.45(1)
	Cu-S (in Å)	Cu-N (in Å)	S-Cu-S (in °)	N-Cu-N (in °)	S-Cu-N (in °)
AK 1	2.622(1)	1.920(2)	109.33(3)	169.8(1)	82.47(6) ; 103.56(6)

Tabelle 2.3.1.3.3: ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes **K3** und dem von Albrecht dargestellten **AK 1** $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{[7]}$

Der Komplex **K3** zeigt, vor allem durch die Selen-Selen-Wechselwirkung eine deutlich andere Koordination als das von Albrecht synthetisierte **AK 1**. Die Cu-Se-Bindung ist aufgeweitet, der Se-Cu-Se-Winkel stark verkleinert. Der im Falle von **AK 1** beinahe lineare N-Cu-N-Winkel ist verkleinert. In beiden Fällen ist das Kupfer(I)-Zentrum von einer Seite kaum abgeschirmt, und von kleinen Molekülen leicht zu erreichen.

Zerfall der Komplexe **K3** und **K4** an der Luft

Der Zerfall der beiden Komplexe **K3** und **K4** an der Luft lieferte eine tiefgrüne Masse, die mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht wurde. Dabei sieht man für **K3** folgende Ionen, die folgenden Spezies zugeordnet werden können:

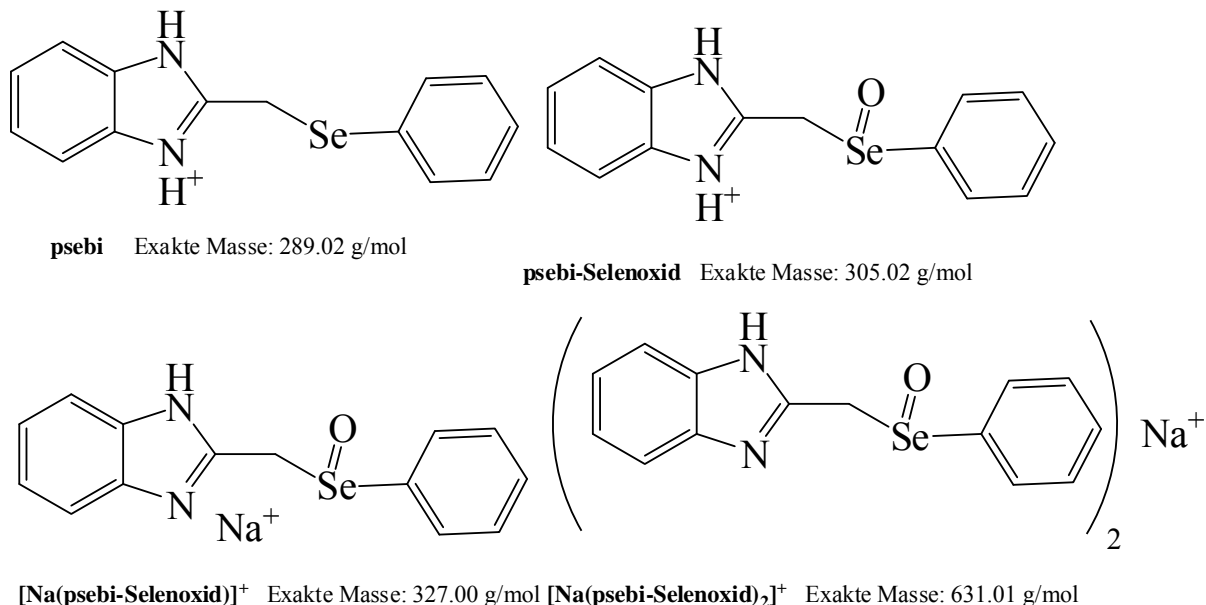
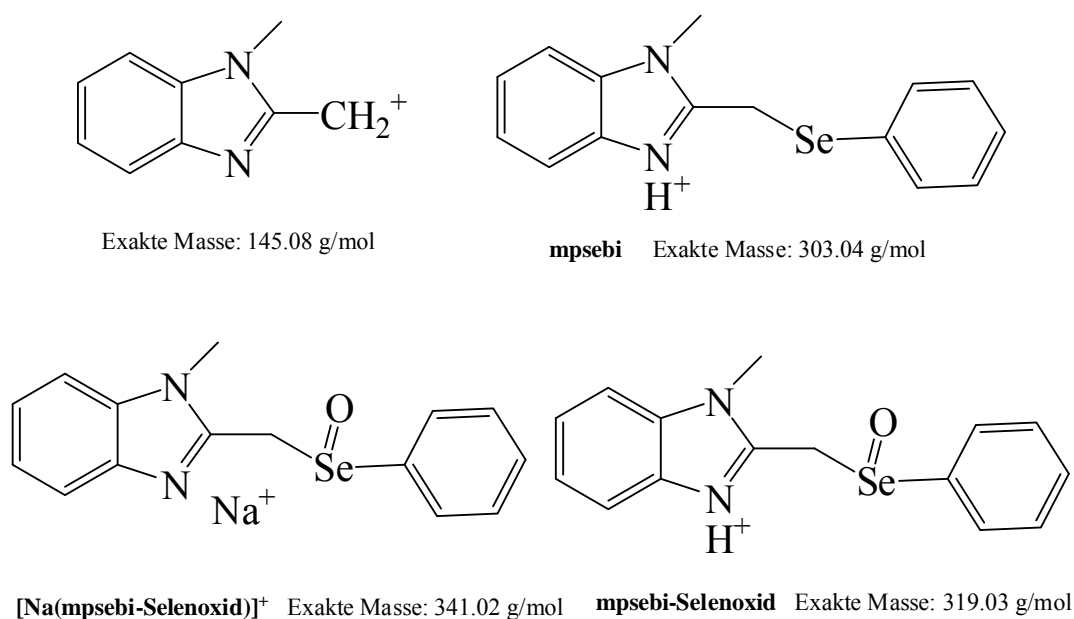
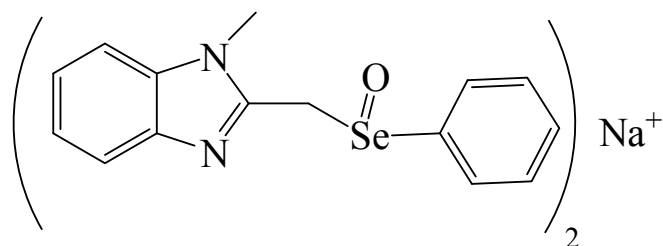


Abbildung 2.3.1.2.2: Im Massenspektrum der Zerfallsprodukte von Komplex **K3** beobachtete Spezies (der größte Peak entspricht dem $[Na(psebi-Selenoxid)_2]^+$)

Nach dem Zerfall von **K4** werden folgende Ionen beobachtet, die folgenden Spezies zugeordnet werden können:





[Na(mpsebi-Selenoxid)₂]⁺ Exakte Masse: 659.04 g/mol

Abbildung 2.3.1.2.3: Im Massenspektrum der Zerfallsprodukte von Komplex **K4** beobachtete Spezies (der größte Peak entspricht dem mpsebi-Liganden selbst)

Die Zerfallsproduktmischung wurde analog jener der Komplexe **K1** und **K2** von paramagnetischem Cu(II) befreit, und mittels ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte neben Spuren der Liganden als hauptsächliche Selenpezies das Diphenyldiselenid nachgewiesen werden (⁷⁷Se-Signal bei 463 ppm in CDCl₃).

2.3.1.3. Die Cu(I)-Komplexe [Cu(iprsebi)₂]PF₆ und [Cu(miprsebi)₂]PF₆

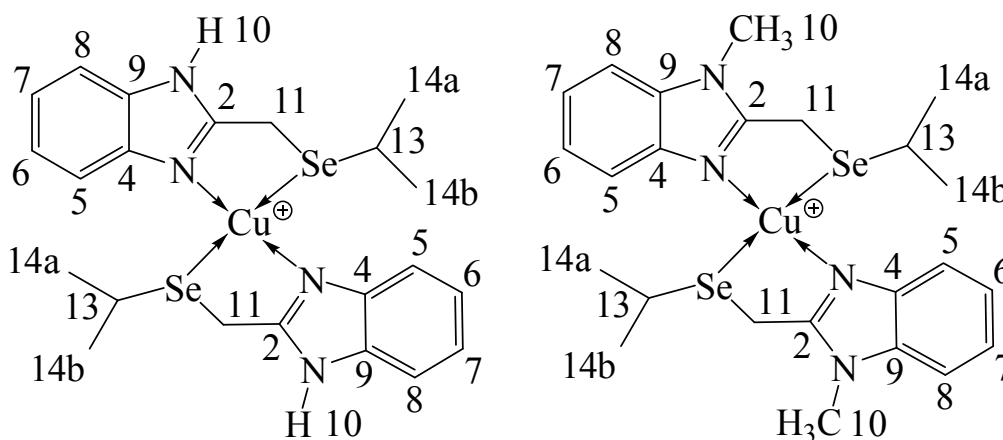


Abbildung 2.3.1.3.1: Komplexionen [Cu(iprsebi)₂]⁺ **K5** (links) und [Cu(miprsebi)₂]⁺ **K6** (rechts)

Im ¹H- und ¹³C-NMR-Experiment ergeben sich Signale, die im Vergleich zum freien Liganden zu tieferem Feld verschoben sind.

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se
L5	7.58-7.49 m		7.25-7.15 m		n.b.	-	4.01 s ; 6.9
K5	7.65-7.55 m		7.34-7.27 m		n.b.	-	4.15 s
L6	7.57 d	7.36 d	7.26-7.13 m		n.b.	3.73 s	4.03 s ; 6.9
K6	7.56 d	7.46 d	7.29 t	7.22 t	n.b.	3.80 s	4.06 s

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]	
	-Se-CH13-	Se-CH-(CH14 ₃) ₂
L5	3.22 hp; 6,9	1.38 d; 6.9
K5	3.37 hp	1.39 d
L6	3.17 hp; 6,9	1.36 d; 6.9
K6	3.24 hp	1,36 d

Tabelle 2.3.1.3.1: ¹H-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L5** und **L6** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe **K5** und **K6** (in CD₃CN) (n.b.: nicht beobachtet)

Die Koordination des Cu(I) an das Selen führt zu einer Tieffeldverschiebung, die sich besonders an den Kohlenstoffatomen C11 und C13, sowie den am Kohlenstoffatom C11 befindlichen Wasserstoffatomen H11 bemerkbar macht.

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11
L5	154.1	140.0	140.0	122.6	122.6	115.3	115.3	-	30.7; 30
K5	155.6	129.6	129.6	124.6	124.6	116.2	116.2	-	34.6
L6	153.8	143.6	137	123.1	122.4	119.3	110.7	30.7	24.6 ; 30
K6	142.6	132.3	129.7	123.6	123.1	119.4	111.0	31.1	32.4

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]	
	-Se-C13H-	-Se-CH-(C14H ₃) ₂
L5	24.2; 30	18.2
K5	24.4	20.8
L6	30.6; 30	17.0
K6	31.2	24.4

Tabelle 2.3.1.3.2: ¹³C-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L5** und **L6** sowie ihrer Cu(I)-Komplexe **K5** und **K6** (in CD₃CN)

Von dem Komplex **K5** konnten durch Lösen in Acetonitril und langsames Eindiffundierenlassen von zuerst Toluol, danach Hexan Einkristalle erhalten werden, deren Struktur mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden konnte.

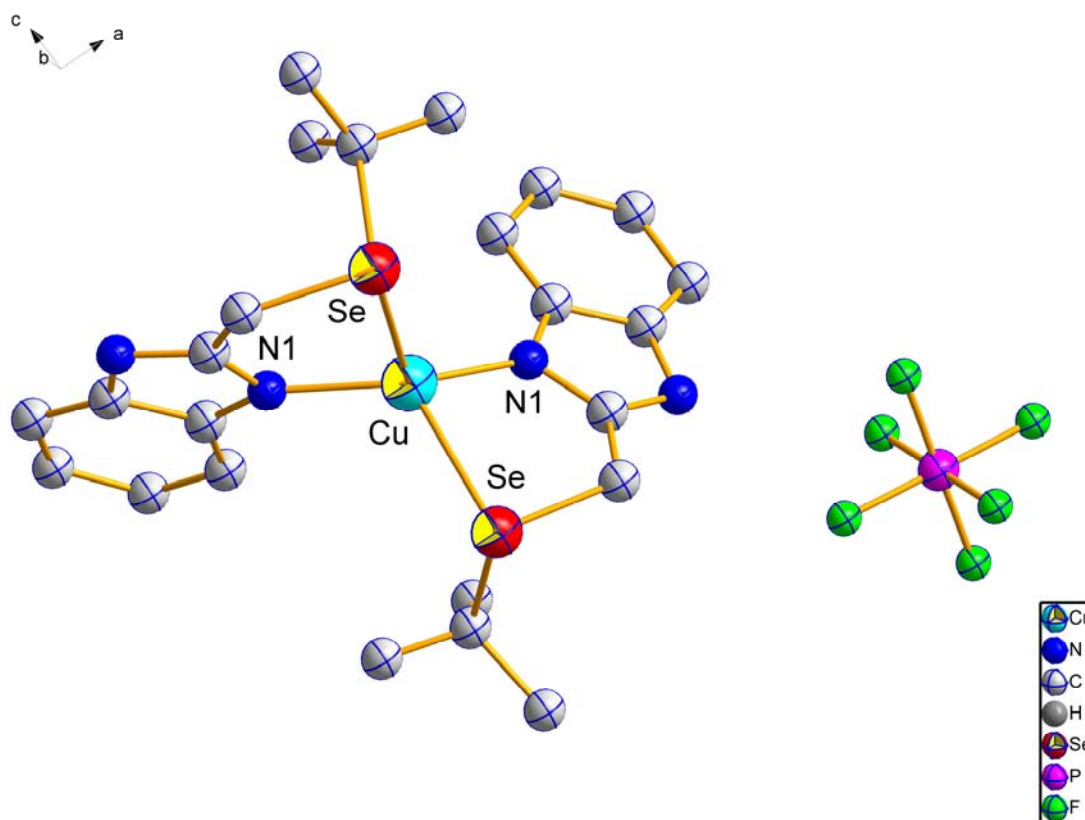


Abbildung 2.3.1.3.2: Molekülstruktur des Komplexes **K5** im Kristall

Die Raumgruppe ist $C_1 2/c_1$ im monoklinen Kristallsystem. Der R1-Wert ist 0.0583, der wR2-Wert 0.1311. Die Unterschiede in den Winkeln und Bindungslängen resultieren aus der Ausbildung eines verzerrten Tetraeders um das Kupferzentrum, bei dem zwei gegenüberliegende Kanten gestaucht sind.

Bei der Berechnung der Struktur wurde die Isopropylgruppe rechnerisch als eine *tert*-Butylgruppe erkannt. Dies kommt daher, dass die Isopropylgruppe fehlgeordnet ist, im Kristall also in mehreren Orientierungen um die C-Se-Achse gedreht vorkommt.

	Cu-Se (in Å)	Cu-N (in Å)	Se-Cu-Se (in °)	N-Cu-N (in °)	Se-Cu-N (in °)
K5	2.565(1)	1.976(1)	107.15(4)	141.3(2)	85.95(10) ; 117,66(11)
K4	2.636(1)	1.948(1)	110.9(1)	146.7(1)	84.08(1) ; 115.35(1)
	Cu-S (in Å)	Cu-N (in Å)	S-Cu-S (in °)	N-Cu-N (in °)	S-Cu-N (in °)
AK 1	2.622(1)	1.920(2)	109.33(3)	169.8(1)	82.47(6) ; 103.56(6)

Tabelle 2.3.1.3.3: ausgewählte Abstände und Winkel der Komplexe **K4** und **K5**, und dem von Albrecht dargestellten **AK 1** $[Cu(mmb)_2](BF_4)^{[7]}$

In dem von J. Heck strukturell charakterisierten Komplex **K4**, dem einzigen anderen bekannten Selen-Cu(I)-Komplex dieser Art, beobachtet man einen sehr ähnlichen Koordinationspolyeder^[34] Der Abstand Cu-Se ist um 0.08 Å verkürzt, der Abstand Cu-N um 0.03 Å leicht geweitet.

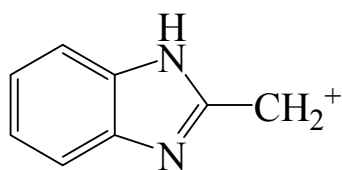
Die Cu-Se-Bindungslängen von **K4** und **K5** sind trotz des um 0.1 Å größeren Homologen Selen gegenüber **AK1** mit dem Schwefeldonoren verkürzt (**K5**) bzw. vergleichbar (**K4**).^[58] Die Cu(I)-Se-Bindung ist damit als recht stark einzustufen.

Die 2.565 Å, die für die Cu-Se-Bindungslänge von **K5** gefunden wurde, unterschreitet alle bisher bekannten Kupfer-Thioether-Abstände der Typ 1-Zentren bei den Cupredoxinen^[29-21] Lediglich das „cucumber basic protein“ verfügt mit 2.610 Å über einen ähnlich kurzen Abstand.^[17,35]

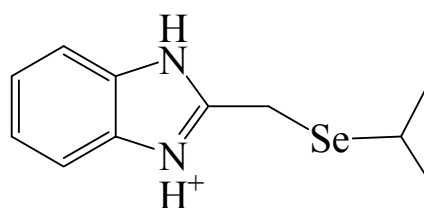
Zerfall der Komplexe **K5** und **K6** an der Luft

Die beiden Komplexe **K5** und **K6** zerfallen an Luft. Die erhaltene dunkelgrüne Substanzmischung wurde mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert.

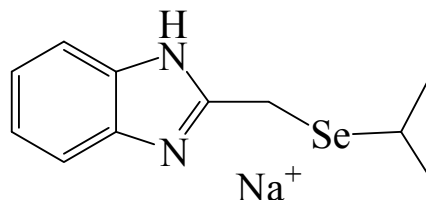
Dabei wurden nach dem Zerfall von **K5** folgende Ionen beobachtet, die folgenden Spezies zugeordnet werden können:



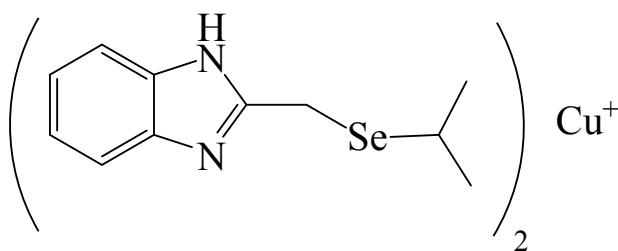
Exakte Masse: 131.06 g/mol



iprsebi Exakte Masse: 255.04 g/mol



[Na(iprsebi)]⁺ Exakte Masse: 277.02 g/mol



K5 [Cu(iprsebi)₂]⁺ Exakte Masse: 571.00 g/mol

Abbildung 2.3.1.3.3: Im Massenspektrum der Zerfallsprodukte von Komplex **K5** beobachtete Spezies (der größte Peak entspricht dem iprsebi-Liganden selbst)

Keinerlei Selenoxide oder Selenone sind zu erkennen, dafür sieht man geringe Spuren des Komplexes **K5**.

Zu diesen, identifizierten Spezies gesellt sich noch eine weitere selenhaltige Spezies bei $m/e = 335.08$ Th, die die Summenformel C₁₃H₂₀N₄Na₁Se₁, und damit wahrscheinlich folgende Struktur hat:

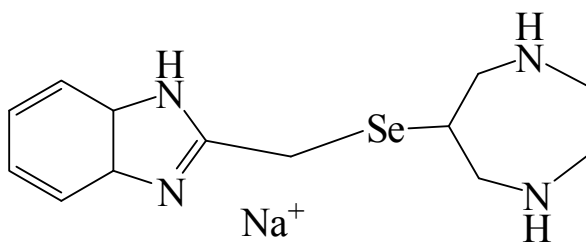
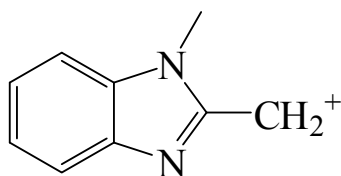
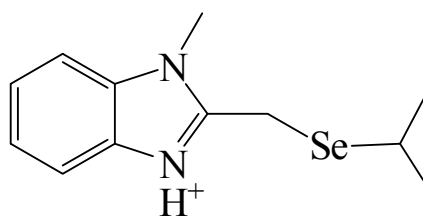


Abbildung 2.3.1.3.4: Vermutete Struktur für die Verbindung mit einem Massenpeak von 335,08 Th und einem passenden Isotopenmuster (die Positionen der Aminogruppen im aliphatischen Ring sind variabel)

Nach dem Zerfall des Komplexes **K6** können im ESI-Massenspektrum folgende Spezies beobachtet werden:



Exakte Masse: 145.08 g/mol



mprsebi Exakte Masse: 269.06 g/mol

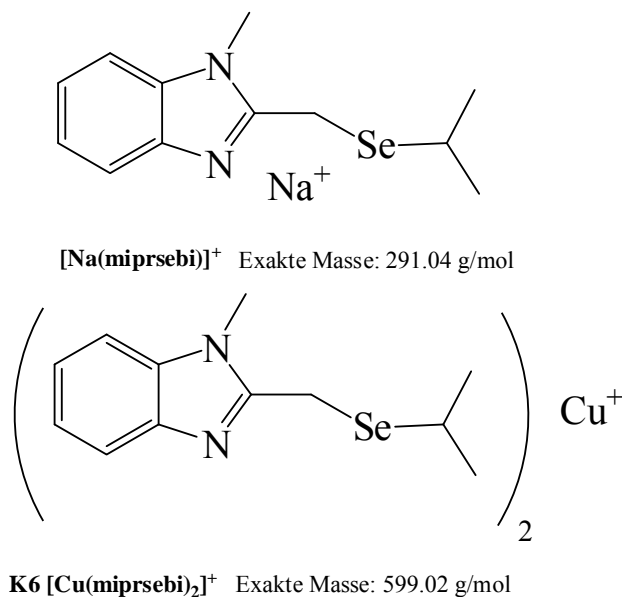


Abbildung 2.3.1.3.5: Im Massenspektrum der Zerfallsprodukte von Komplex **K6** beobachtete Spezies (der größte Peak entspricht dem miprsebi-Liganden selbst)

Wiederum sind keinerlei Selenoxide oder Selenone zu erkennen, dafür sieht man wieder Spuren des Komplexes **K6**.

Auch hier kann man eine ungewöhnliche Selenpezies mit dem Massensignal von 349,09 Th und einem Isotopenmuster, dem die Summenformel C₁₄H₂₂N₄Na₁Se₁ zugeordnet werden kann, beobachten.

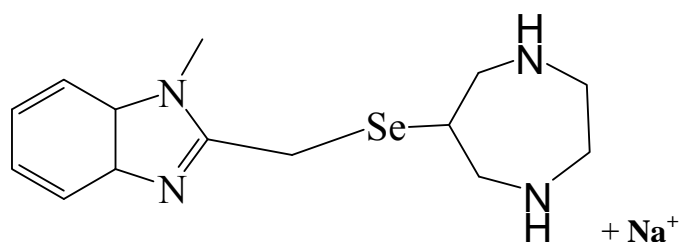


Abbildung 2.3.1.3.6: Vermutete Struktur für die Verbindung mit einem Massenpeak von 349,08 Th und einem passenden Isotopenmuster (die Positionen der Aminogruppen im aliphatischen Ring sind variabel)

Der beim Zerfall von **K5** und **K6** entstehende grüne Rückstand wurde mittels EDTA und Soda von Cu(II) befreit und mittels ¹H-NMR- und ⁷⁷Se-NMR auf selenhaltige Verbindungen untersucht. Dabei konnte neben geringsten Spuren anderer Verbindungen vor allem Diisopropyldiselenid nachgewiesen werden (¹H-NMR in CDCl₃: Signal bei 1.43 ppm (d mit Se-Satelliten) und sehr schwach bei 3.22 ppm (Heptett mit Se-satelliten), ⁷⁷Se-NMR in CDCl₃: Signal bei 345 ppm).

Beim Zerfall der Komplexe **K1** – **K6** kann man deutliche Unterschiede beobachten. Während die Cu(I)-Komplexe der methylsubstituierten Liganden **L1** und **L2**, sowie die Cu(I)-Komplexe der phenylsubstituierten Liganden **L3** und **L4** beim Zerfall als Zwischenprodukte Selenoxide und in Spuren auch Selenone erzeugen, kann man dies bei den Cu(I)-Komplexen der isopropylsubstituierten Liganden **L5** und **L6** nicht beobachten. Dafür können auch nach einer Woche an Luft noch Spuren der Komplexe **K5** und **K6** beobachtet werden, nicht jedoch von **K1** – **K4**.

In allen Fällen erhält man als stabile Endprodukte die entsprechend substituierten Diselenide zurück.

2.3.2. Cu(II)-Komplexe der Liganden L1 und L3

Zusätzlich zur systematischen Untersuchung der Cu(I)-Komplexe der Liganden **L1-L6** wurden auch einige Komplexe mit Kupfer in der Oxidationsstufe (+II) dargestellt. Ziel war es, möglichst von ein und demselben Liganden eine strukturelle Charakterisierung der Kupferkomplexe in beiden Oxidationsstufen zu erreichen, und diese direkt miteinander zu vergleichen.

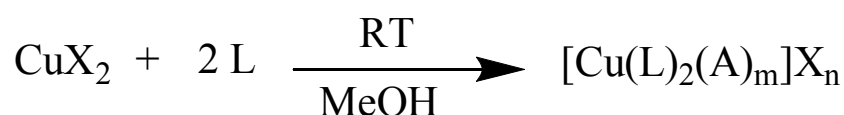


Abbildung 2.3.2.1.: Synthese der Cu(II)-Komplexe mit den Liganden **L1** und **L3**

Die Synthese erfolgte durch Lösen der beiden Edukte in Methanol und Abkühlen auf -18°C über Nacht. Dabei erhielt man die Produkte mit etwa 50 % Ausbeute, im Falle von **K7** und **K9** in Form von Einkristallen.

Es konnten folgende Cu(II)-Komplexe strukturell charakterisiert werden:

Zusammensetzung	Verbindung
[Cu(msebi) ₂ Cl]Cl*2 MeOH	K7
[Cu(msebi) ₂ (MeOH)](BF ₄) ₂	K8
[Cu(psebi) ₂ Cl ₂]	K9

Tabelle 2.3.2.1.: Untersuchte Cu(II)-Komplexe der Liganden **L1** und **L3**

Einkristalle von **K8** erhielt man durch Überschichten einer konzentrierten methanolischen Lösung mit Diethylether und längerem Lagern bei -18°C.

Es handelt sich in allen drei Fällen um dunkelgrüne kristalline Feststoffe, die im Feststoff luftstabil sind. In Lösung beobachtet man an der Luft einen Zerfall, der innerhalb von 2 Tagen abgeschlossen ist.

2.3.2.1. Die Cu(II)-Komplexe [Cu(msebi)₂Cl]Cl * 2 MeOH und

[Cu(msebi)₂(MeOH)](BF₄)₂

Der Komplex **K7** kristallisiert unter Einschluss des verwendeten Lösungsmittels Methanol.

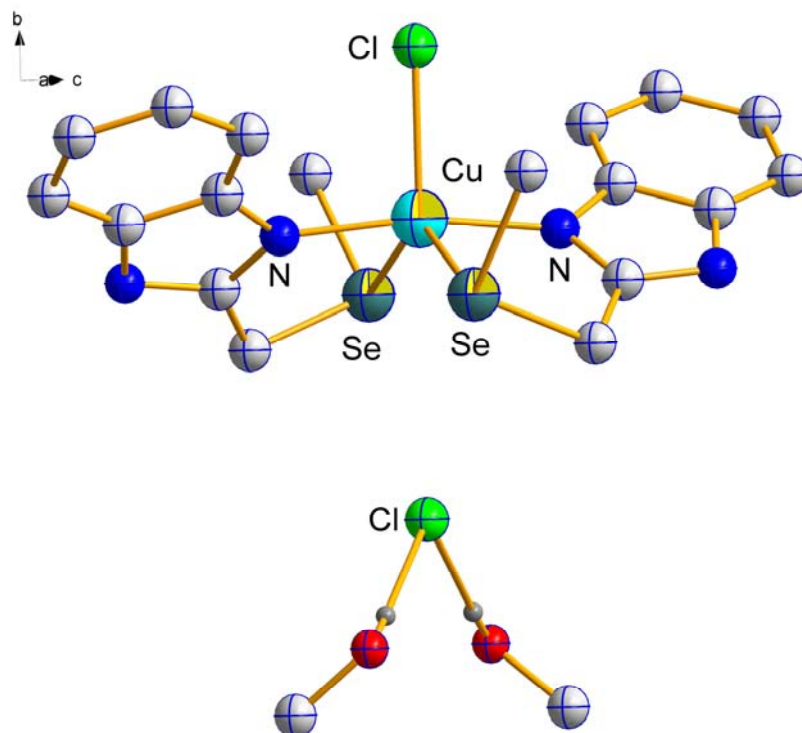


Abbildung 2.3.2.1.1.: Struktur von **K7** mit einem Chlorid als fünftem Liganden am Kupfer(II)-Zentrum, und einem freien Chlorid

Dieses koordiniert nicht an das Kupferzentrum, sondern 2 Moleküle pro [Cu(msebi)₂Cl]Cl-Einheit über H-Brücken an das nicht ans Kupfer koordinierende Chloridanion.

Die Raumgruppe ist C₁2/c im monoklinen Kristallsystem. Der R1-Wert beträgt 0.0336, der wR2-Wert 0.0727.

	Cu-Se (in Å)	Cu-N (in Å)	Se-Cu-Se (in °)	N-Cu-N (in °)	Se-Cu-N (in °)
K7	2.625(6)	1.944(2)	137.75(2)	169.17(12)	82.6(1) ; 93.1(1)
	Cu-S (in Å)		S-Cu-S (in °)		S-Cu-N (in °)
	2.419(1)	1.949(3)			83.1(1) ; 83.6(1)
AK 4	2.444(1)	1.941(3)	145.18(5)	172.5(1)	92.3(1) ; 96.9(1)

Tabelle 2.3.2.1.1: Ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes **K7** und dem von Albrecht dargestellten **AK 4** [Cu(mmb)₂](ClO₄)₂^[7]

Als fünftes Donoratom am Kupfer(II)-Zentrum hat **K7** einen Chloridliganden, bei Albrechts [Cu(mmb)₂](ClO₄)₂ (**AK4**) handelt es sich um ein Sauerstoffatom eines Perchloratanions. Dies wirkt sich auf die Cu-Se-Bindungslänge aus, sie ist um mehr als 0.1 Å gegenüber der Cu-S-Bindung aufgeweitet.

	Cu-Cl (in Å)	Se-Cu-Cl (in °)	N-Cu-Cl (in °)
K7	2.338(9)	113.27(1)	95.42(6)
	Cu-O (in Å)	S-Cu-O (in °)	N-Cu-O (in °)
AK 4	2.236(9)	102.9(5) ; 111.9(5)	86.9(3) ; 99.8(3)

Tabelle 2.3.2.1.2: Abstände und Winkel des fünften Liganden der Komplexe **K7** (Chlorid) und dem von Albrecht dargestellten **AK 4** [Cu(mmb)₂](ClO₄)₂^[7] (ein Sauerstoffatom des Perchlorats)

Der Komplex **K8** kristallisiert unter Koordination eines Lösungsmittelmoleküls (hier Methanol) an die fünfte Koordinationsstelle am Kupferzentrum. Die Cu-O-Bindung ist mit 2.20 Å recht kurz, und liegt genau zwischen den für Methanolat (ca. 1.95 Å)^[62,63,64] und Methanol (ca. 2.45 Å) üblichen Bindungsabständen.^[65,66,67]

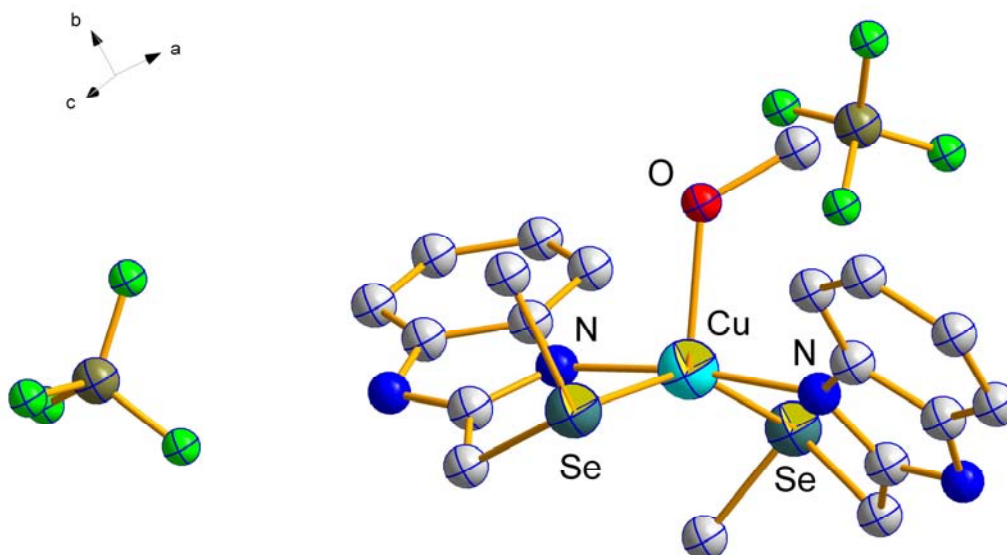


Abbildung 2.3.2.1.2.: : Struktur von **K8** mit einem Methanol als fünftem Liganden am Kupfer(II)-Zentrum

Die Raumgruppe ist $C_{2/c}$ im monoklinen Kristallsystem. Der R1-Wert beträgt 0.077, der wR2-Wert 0.210.

	Cu-Se (in Å)	Cu-N (in Å)	Se-Cu-Se (in °)	N-Cu-N (in °)	Se-Cu-N (in °)
K8	2.532(10)	1.935(10)	150.6(5)	172.1(5)	83.3(5) ; 82.7(5)
	2.552(10)	1.946(10)			94.8(5) ; 95.2(5)
	Cu-S (in Å)	Cu-N (in Å)	S-Cu-S (in °)	N-Cu-N (in °)	S-Cu-N (in °)
AK 4	2.419(1)	1.949(3)	145.18(5)	172.5(1)	83.1(1) ; 83.6(1)
	2.444(1)	1.941(3)			92.3(1) ; 96.9(1)

Tabelle 2.3.2.1.3: Ausgewählte Abstände und Winkel des Komplexes **K8** und des von Albrecht dargestellten **AK 4** [Cu(mmb)₂](ClO₄)₂^[7]

Unter Einbeziehung der Tatsache, dass eine Selenatom etwa 0.1 Å größer ist als ein kleinerer homologer Schwefel, hat man hier praktisch dieselbe Bindungsstärke für Cu-Se und Cu-S vorliegen.

	Cu-O (in Å)	Se-Cu-O (in °)	N-Cu-O (in °)
K8	2.160(10)	102.5(5) ; 106.9(5)	94.0(5)
	Cu-O (in Å)	S-Cu-O (in °)	N-Cu-O (in °)
AK 4	2.236(9)	102.9(5) ; 111.9(5)	86.9(3) ; 99.8(3)

Tabelle 2.3.2.1.4: Abstände und Winkel des fünften Liganden der Komplexe **K8**

(ein Sauerstoffatom des Methoxids/Methanols) und dem von Albrecht dargestellten **AK 4** [Cu(mmb)₂](ClO₄)₂^[7] (ein Sauerstoffatom des Perchlorats)

Die Koordinationsgeometrien von **K7**, **K8** und **AK 4** liegen zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide. Nach dem Kriterium von Reedijk^[37] (oder auch Schmuck und Seppelt^[38]) kann das Maß der Verzerrung über den Strukturparameter τ angegeben werden. τ ist definiert als

$$\tau = (\beta - \alpha) / 60^\circ$$

wobei α und β die Basiswinkel darstellen ($\tau = 0$ entspricht einer ideal quadratisch-pyramidalen Anordnung mit $\alpha = \beta = 180^\circ$, während $\tau = 1$ einer trigonalen Bipyramide mit $\alpha = 180^\circ$ und $\beta = 120^\circ$ entspricht).

Für **K7** ergibt sich damit $\alpha = \text{Winkel N-Cu-N} = 169.17(12)^\circ$

$$\beta = \text{Winkel Se-Cu-Se} = 137.75(2)^\circ$$

ein Strukturparameter von $\tau = 0.52$. Für **K8** ergibt sich $\tau = 0.36$, für **AK4** $\tau = 0.46$.^[7]

Damit liegen die drei Verbindungen **K7**, **K8** und **AK4** jeweils halbwegs zwischen den idealtypischen Strukturen.

2.3.2.2. Der Cu(II)-Komplex Cu(psebi)₂Cl₂

Der Komplex **K9** kristallisiert ohne Einschluss von Lösungsmittelmolekülen. Die beiden Chloridliganden bleiben am Kupfer(II)-Zentrum koordiniert.

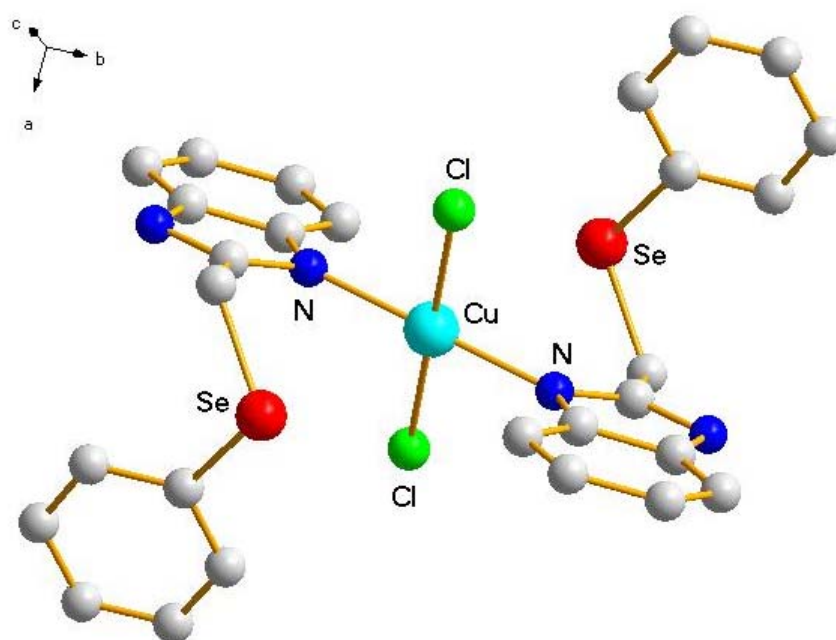


Abbildung 2.3.2.2.1.: Struktur von **K9**

Die Raumgruppe ist $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem. Der R1-Wert beträgt 0.045, der wR2-Wert 0.099.

	Cu-Se (in Å)	Cu-N (in Å)	Se-Cu-Se (in °)	N-Cu-N (in °)	Se-Cu-N (in °)
K9	3.294(1)	1.997(3)	180.00	180.00	73.53(9) ; 106.47(9)
	Cu-S (in Å)	Cu-N (in Å)	S-Cu-S (in °)	N-Cu-N (in °)	S-Cu-N (in °)
AK 4	2.419(1)	1.949(3)			83.1(1) ; 83.6(1)
	2.444(1)	1.941(3)	145.18(5)	172.5(1)	92.3(1) ; 96.9(1)

Tabelle 2.3.2.1.3: Ausgewählte Abstände und Winkel von **K9** und dem von Albrecht

dargestellten **AK 4** [Cu(mmb)₂](ClO₄)₂^[7]

Die N-Cu-Cl-Winkel betragen 89.55(9)° und 90.45(3)°, der Abstand Cu-Cl 2.299(1) Å.

Die Se-Cu-Cl-Winkel betragen 87.38(3)° und 92.62(3)°.

Beim Komplex **K9** herrscht eine typische Jahn-Teller-Verzerrung vor.

Die Koordinationsgeometrie ist ein sehr stark verzerrter Oktaeder, bei dem die Selenoether-Donoren keine normale koordinative Bindung zum Kupferzentrum eingehen, sondern lediglich durch schwache Wechselwirkungen an die axialen Positionen, die verlängerten Spitzen des Oktaeders herangeführt werden.

Die CH_2 -Brücke zwischen dem Benzimidazolring und dem Selen verhindert jedoch, dass die Selenatome die Position direkt über und unter der Mitte des durch die planare CuN_2Cl_2 -Einheit aufgespannten Quadrates exakt erreichen können.

2.3.3. Vergleich der Komplexe

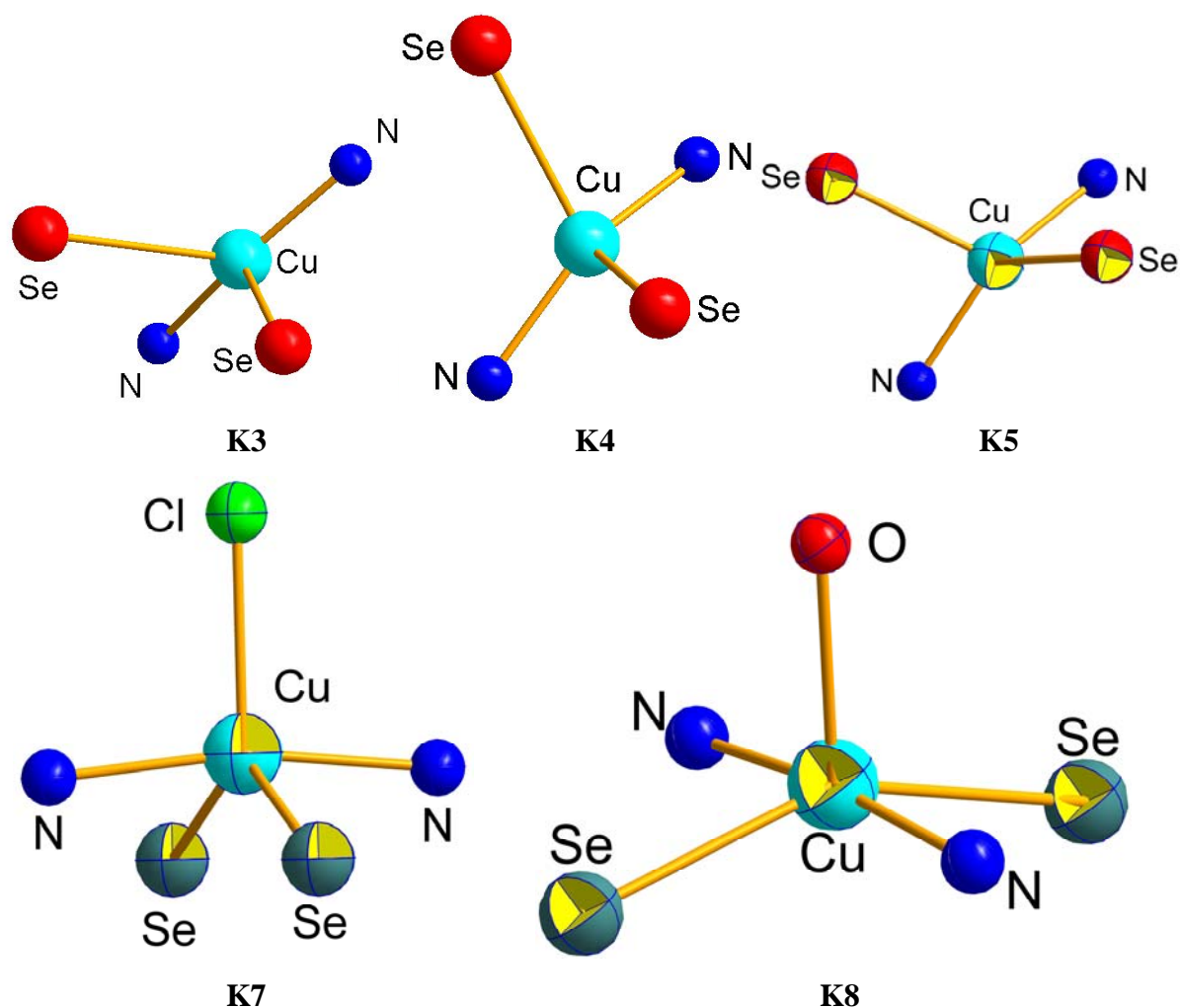


Abbildung 2.3.3.1.: Koordinationspolyeder um das Kupfer(I)-Zentrum in **K3**, **K4** und **K5** sowie um das Kupfer(II)-Zentrum in **K7** und **K8**

	K3	K4	K5	K7	K8
Cu-Se (in Å)	2.868(1)	2.636(1)	2.565(1)	2.625(6)	2.532(10) ; 2.552(10)
Cu-N (in Å)	1.907(1)	1.948(1)	1.976(1)	1.944(2)	1.935(10) ; 1.946(10)
Se-Cu-Se (in °)	78.36(1)	110.9(1)	107.2(1)	137.8(1)	150.6(5)
N-Cu-N (in °)	157.00(1)	146.7(1)	141.3(2)	169.2(1)	172.1(5)

Tabelle 2.3.3.1.5: Abstände Cu-Se für die Komplexe **K3**, **K4**, **K5**, **K7** und **K8**

Bei Vergleich der Kupfer(II)-Komplexe **K7** und **K8** mit den Kupfer(I)-Komplexen **K4** und **K5** fällt auf, dass der Bindungsabstand Cu-Se nicht wesentlich von der Oxidationsstufe des Kupferzentrums abhängt. Die sterischen Wechselwirkungen der recht sperrigen Liganden untereinander sind vermutlich weitaus bedeutsamer. Ähnliches gilt für die Cu-N-Bindungen. Das **K3** nimmt aufgrund seiner Se-Se-Wechselwirkung hier eine Sonderrolle ein.

Bei Betrachtung der Winkel zwischen den um das Kupferzentrum arrangierten Donoratome fällt auf, dass die beiden Kupfer(I)-Komplexe **K4** und **K5** sehr ähnliche tetraederartige Koordinationspolyeder haben, während der Koordinationspolyeder bei **K3** durch die Se-Se-Wechselwirkung stark vom Tetraeder abweicht, so dass man von einem 4-linearen Komplex mit sekundären Wechselwirkungen sprechen kann. Im Falle der beiden Kupfer(II)-Komplexe **K7** und **K8** ergeben sich durch die Hinzunahme eines fünften Liganden gänzlich andere Koordinationspolyeder als bei den Kupfer(I)-Komplexen **K3**, **K4** und **K5**.

K7 und **K8** bilden beide einen Koordinationspolyeder zwischen der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide aus.

Der Übergang von der Oxidationsstufe Cu(I) zu Cu(II) weist bei den hier untersuchten Modellsystemen **K3**, **K4** und **K5** sowie **K7** und **K8** folgende Merkmale auf:

1) Bei den strukturell charakterisierten Modellsystemen wirkt sich die Aufnahme eines zusätzlichen Donoratoms kaum auf die Bindungslängen der anderen vier Donoratome aus. Die höhere Ladung des Kupferzentrums in der Oxidationsstufe +II wirkt sich nur geringfügig auf die Bindungslänge zu den Selendonoren und zu den Stickstoffdonoren aus. Der kleinere Ionenradius und die höhere Konzentrationszahl kompensieren einander.

2) Die Bindungswinkel verändern sich bei Aufnahme eines fünften Donoratoms in die Koordinationssphäre stark. Der „entatische“ Zustand ist in Anwesenheit eines stark koordinierenden Lösungsmittels nicht erreichbar.

Bei einem Typ1 Kupferprotein (Beispiel: Plastocyanin) beobachtet man im Vergleich der oxidierten zur reduzierten Form eine Verlängerung der Cu-N-Bindungen bei gleichzeitiger geringer Änderung der Cu-S-Bindungslängen.

	Cu-HIS 1 (in Å)	Cu-HIS 2 (in Å)	Cu-CYS (in Å)	Cu-MET (in Å)
Plastocyanin (ox.)	2.040	2.100	2.130	2.900
Plastocyanin (red.)	2.120	2.250	2.110	2.900

Tabelle 2.3.2.1.6: Abstände im aktiven Zentrum des Cupredoxins Plastocyanin in oxidiertes und reduzierter Form (HIS (Histidin): Imidazol-N, CYS (Cystein): Thiol-S, MET (Methionin): Thioether-S)^[39]

Dieser Elektronenpuffereffekt wird herangezogen, um die Funktion solcher Elektronentransferproteine zu erklären,^[31] er tritt auch bei methioninkoordinierten Hämeisenzentren auf, wie im Cytochrom c.^[40,41]

Winkel (in °)	HIS-Cu-HIS	CYS-Cu-MET	HIS-Cu-CYS	HIS-Cu-MET
Plastocyanin (ox.)	97	108	132 ; 123	103 ; 85
Plastocyanin (red.)	92	114	141 ; 112	102 ; 90

Tabelle 2.3.2.1.7: Winkel im aktiven Zentrum des Cupredoxins Plastocyanin in oxidiertes und reduzierter Form (HIS (Histidin): Imidazol-N, CYS (Cystein): Thiol-S, MET (Methionin): Thioether-S)^[39]

Die Winkel verändern sich kaum, so dass der Wechsel zwischen den Oxidationsstufen mit nur geringer Konfigurationsänderung erfolgen kann. Dies zeigt deutlich den „entatischen“ Zustand des Typ 1-Kupferzentrums.

2.4. Elektrochemisches Verhalten der Komplexe **K1-K9**

Die Komplexe **K1-K6** wurden im nicht-koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan (0.1 mol/l Bu₄NPF₆) und im koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril (0.1 mol/l Bu₄NPF₆) bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode cyclovoltammetrisch auf ihr elektrochemisches Redoxverhalten untersucht. Dabei wurde jeder Kupfer(I)-Komplex zunächst bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten vermessen, sowie nochmals nach Zugabe des internen Standards Decamethylferrocen (Cp*₂Fe). Es wurde eine derartige Messreihe im nicht-koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan, und eine weitere im koordinierenden Acetonitril durchgeführt.

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
K1	100	110	120	160	250	-	-
K1 + Cp*₂Fe	80	90	100	130	170	0.33 V	0.25 V
K2	130	140	200	300	400	-	-
K2 + Cp*₂Fe	90	120	160	180	240	0.35 V	0.26 V
K3	120	130	170	210	200	-	-
K3 + Cp*₂Fe	130	150	170	200	210	0.44 V	0.31 V
K4	80	90	100	120	140	-	-
K4 + Cp*₂Fe	90	100	120	150	190	0.43 V	0.34 V
K5	70	80	80	110	140	-	-
K5 + Cp*₂Fe	80	90	90	120	150	0.40 V	0.32 V
K6	80	90	90	110	130	-	-
K6 + Cp*₂Fe	70	80	90	120	130	0.39 V	0.32 V

Tabelle 2.4.1.: Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **K1-K6** (in 0.1 molarer Lösung von NBu₄PF₆ in CH₂Cl₂, Werte gegen Fc/Fc⁺ berechnet)

Besonders fiel dabei auf, dass **K3** nach Zugabe des internen Standards Decamethylferrocen zur grünen Cu(II)-Verbindung oxidiert wurde. Ein derartiges Verhalten, das eigentlich von dem gemessenen Halbstufenpotential her ausgeschlossen sein müsste, wird nur bei **K3** in Dichlormethan beobachtet.

Die bei den Messungen erhaltenen Cyclovoltammogramme haben folgendes Aussehen:

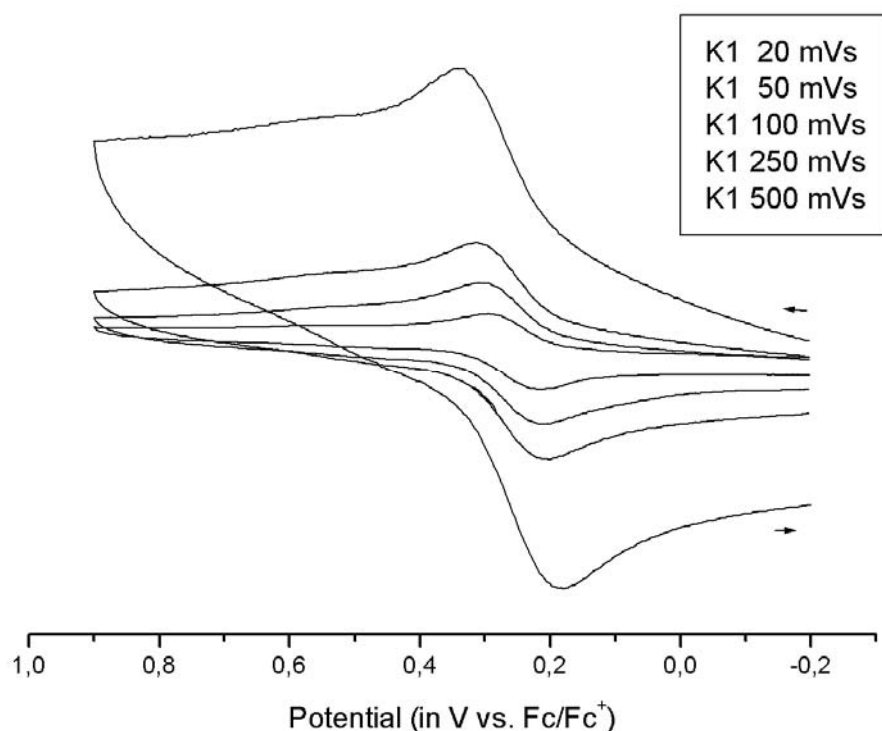


Abbildung 2.4.1.: *Cyclovoltammogramme von K1 in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20-500 mV/s)*

Die Messdaten und Cyclovoltammogramme bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel:

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
K1	170	210	270	340	420	-	-
K1 + Cp*₂Fe	220	300	340	510	520	0.24 V	0.02 V
K2	150	300	360	440	530	-	-
K2 + Cp*₂Fe	210	290	350	420	510	0.35 V	0.14 V
K3	170	190	200	210	220	-	-
K3 + Cp*₂Fe	190	190	220	280	340	0.35 V	0.16 V
K4	100	120	150	160	190	-	-
K4 + Cp*₂Fe	160	160	230	250	300	0.33 V	0.17 V
K5	100	130	150	190	210	-	-
K5 + Cp*₂Fe	130	150	160	200	260	0.23 V	0.10 V
K6	110	130	160	160	190	-	-
K6 + Cp*₂Fe	130	130	160	210	250	0.21 V	0.08 V

Tabelle 2.4.2.: *Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von K1-K6 (in 0.1 molarer Lösung von NBU₄PF₆ in CH₃CN, Werte gegen Fc/Fc⁺ berechnet)*

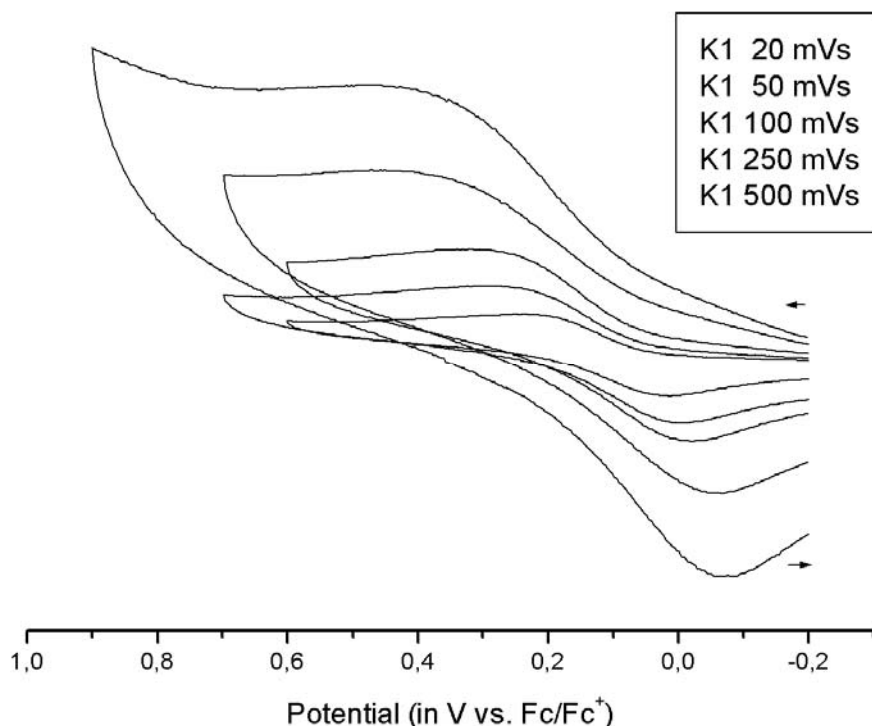
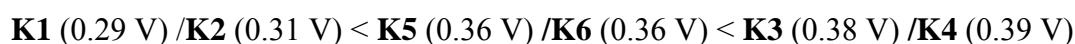


Abbildung 2.4.2.: *Cyclovoltammogramme von **K1** in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20-500 mV/s)*

Die Komplexe **K1-K6** bilden im nichtkoordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan eine elektrochemische Reihe:



Die beiden Komplexe **K5** und **K6** ähneln in ihrem elektrochemischen Verhalten stark den beiden Komplexen **K3** und **K4**. Erstere tragen einen aliphatischen Isopropylrest am Selen, Letztere einen aromatischen Phenylrest. Beide haben sterisch eine ähnliche Wirkung, unterscheiden sich aber wesentlich dadurch, dass der Phenylrest einen negativen induktiven Effekt auf das Selen ausübt, während der Isopropylrest einen positiven induktiven Effekt auf das Selenatom ausübt. In diesem Falle spielt hauptsächlich der sterische Einfluss eine Rolle. Je stärker sterisch abgeschirmt das Kupferzentrum ist, um so weiter ist sein Redoxpotential in anodischer Richtung verschoben; bei ähnlich stark abgeschirmten Zentren beobachtet man zusätzlich den induktiven Einfluss der am Selen befindlichen Reste. Der Rest R₁, der darüber entscheidet, ob ein 1-Methyl- oder 1H-1H-Benzimidazolrest vorliegt, hat im Rahmen der Messgenauigkeit keinen nennenswerten Einfluss auf das Halbstufenpotential.

Der von Albrecht synthetisierte Cu(I)-Komplex **AK1** ([Cu(mmb)₂]BF₄) hat ein Halbstufenpotential von 0.31 V (vs. Fc/Fc⁺), wie auch sein Selenanalogon **K2**.^[7]

Der Komplex **AK2** ([Cu(mtb)₂]BF₄, mtb = 1-Methyl-2-*tert*-butyl-1*H*-benzimidazol) hat ein Halbstufenpotential von 0.42 V (vs. Fc/Fc⁺), während die beiden vergleichbaren Komplexe **K4** und **K6** bei 0.39 bzw. 0.36 V (vs. Fc/Fc⁺) liegen.^[7]

Die selenhaltigen Modellsysteme ähneln in ihren Halbstufenpotentialen stark den schwefelhaltigen, es findet nur eine leichte Verschiebung in kathodische Richtung statt.

Bei der Verwendung des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril beobachtet man in allen Fällen eine Aufweitung des Peakpotentialabstandes, der im ideal reversiblen Falle 60 mV betragen sollte. Diese fällt um so drastischer aus, je weniger sterisch abgeschirmt das Kupferzentrum gegen eindringende Lösungsmittelmoleküle ist. Beim Übergang von Cu(I) nach Cu(II) koordiniert das im riesigen Überschuss vorhandene Acetonitril an die vom Cu(II) angebotene fünfte Koordinationsstelle und stabilisiert damit diese Oxidationsstufe (siehe Struktur von [Cu(II)(msbi)₂(MeOH)(BF₄)₂]). Dadurch wird das Potential zur Oxidation des Cu(I) zum Cu(II) in kathodische Richtung verschoben.

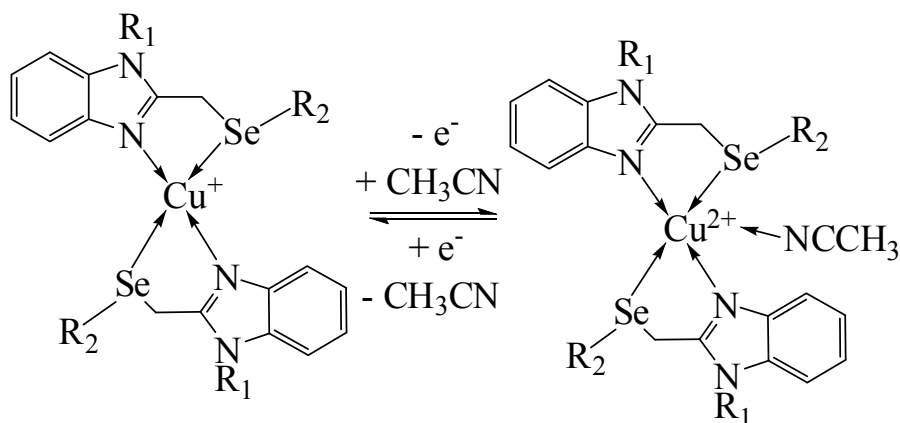


Abbildung 2.4.3.: Verhalten der Komplexe **L1-L6** während der cyclovoltammetrischen Untersuchung in Acetonitril

Bei der darauffolgenden Reduktion zurück zum Cu(I) muss die zusätzliche koordinative Bindung zum Acetonitril wieder gebrochen werden, was sich in einem größeren Peakpotentialabstand ausdrückt, als dies bei Verwendung des nichtkoordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan der Fall ist.

Besonders drastisch werden diese Unterschiede bei hohen Vorschubgeschwindigkeit, da das Acetonitrilmolekül dann nicht schnell genug hin- bzw. wegdiffundieren kann, und somit die

Oxidation mit anodisch erhöhtem, die Reduktion mit kathodisch erhöhtem Potential erzwungen wird.

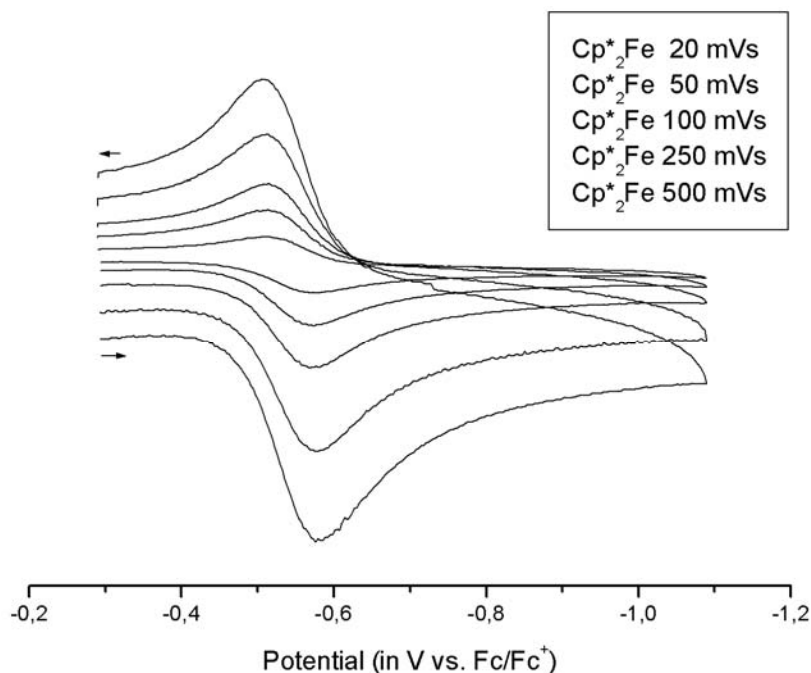


Abbildung 2.4.4.: *Cyclovoltammogramme von Decamethylferrocen (Cp*Fe) in Acetonitril bzw. Dichlormethan (mit jeweils 0.1 mol/l NBu₄PF₆) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten*

Zum Vergleich sieht man im Cyclovoltammogramm des als internen Standard verwendeten Decamethylferrocens (Cp*₂Fe) keinerlei derartige Erweiterung des Peakpotentialabstandes bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, auch keine Verschiebung des Halbstufenpotentials abhängig vom Lösungsmittel. Es musste hier anstelle des üblichen Standards Ferrocen verwendet, da die Halbstufenpotentiale der Komplexe teilweise nahe beim Halbstufenpotential des Ferrocens lagen, und somit eine Überlagerung der Wellen im Cyclovoltammogramm auftreten würde, die die Auswertung unmöglich machen würde. Eisen hat für die hier auftretenden Oxidationsstufen dieselbe oktaedrische Koordinationsgeometrie, die von den beiden jeweils π -dreizähligen Cyclopentadienylliganden vollständig ausgefüllt wird. Es reagiert deshalb, im Gegensatz zum Cu(I)/Cu(II), nicht auf Einflüsse eines koordinierenden Lösungsmittel wie Acetonitril.

Im Falle der schwefelhaltigen Vergleichsverbindungen **AK1** und **AK2** beobachtet man in Dichlormethan Peakpotentialabstände, die im Bereich des Ferrocen- bzw. Decamethylferrocenstandards liegen.^[7]

Der Austausch des Schwefels durch Selen wirkt sich bei den Modellsystemen in einer verminderten Reversibilität aus.

In allen Fällen kann man beobachten, dass Welle und Gegenwelle ein Verhältnis von 1:1 haben, das also keine zerfallenden Zwischenstufen auftreten. Dies wird dadurch untermauert, dass von beiden Oxidationsstufen mit dem Liganden **L1-L6** stabile Komplexe erhalten und strukturell charakterisiert werden konnten.

Der Cu(II)-Komplex **K7** wurde ebenfalls auf sein elektrochemisches Verhalten hin untersucht.

Komplex **K7** [Cu(msebi)₂Cl]Cl * 2 MeOH

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
K7	100	110	110	140	180	-	-
K7 + Cp* ₂ Fe	100	120	120	160	190	0.06 V	- 0.04 V

Tabelle 2.4.3: Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **K7** (in 0.1 molarer Lösung von NBu₄PF₆ in CH₂Cl₂, Werte gegen Fc/Fc⁺)

In Dichlormethan hat **K7** ein Halbstufenpotential von E_{1/2} = 0.01 V (gegen Fc/Fc⁺)

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
K7	100	110	120	140	170	-	-
K7 + Cp* ₂ Fe	110	120	130	150	170	0.04 V	- 0.07 V

Tabelle 2.4.4: Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **K7** (in 0.1 molarer Lösung von NBu₄PF₆ in CH₃CN, Werte gegen Fc/Fc⁺ berechnet)

In Acetonitril hat **K7** ein Halbstufenpotential von E_{1/2} = - 0.01 V (gegen Fc/Fc⁺), fast dasselbe wie in Dichlormethan. Auch die Peakpotentialabstände sind bei den verschiedenen Vorschubgeschwindigkeit gleich, und dabei deutlich kleiner als im Falle des chloridfreien Cu(I)-Analogons [Cu(msebi)₂]PF₆ (**K1**).

Bei **K7** haben weder das Lösungsmittel noch die Zugabe des internen Standards Decamethylferrocen einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften.

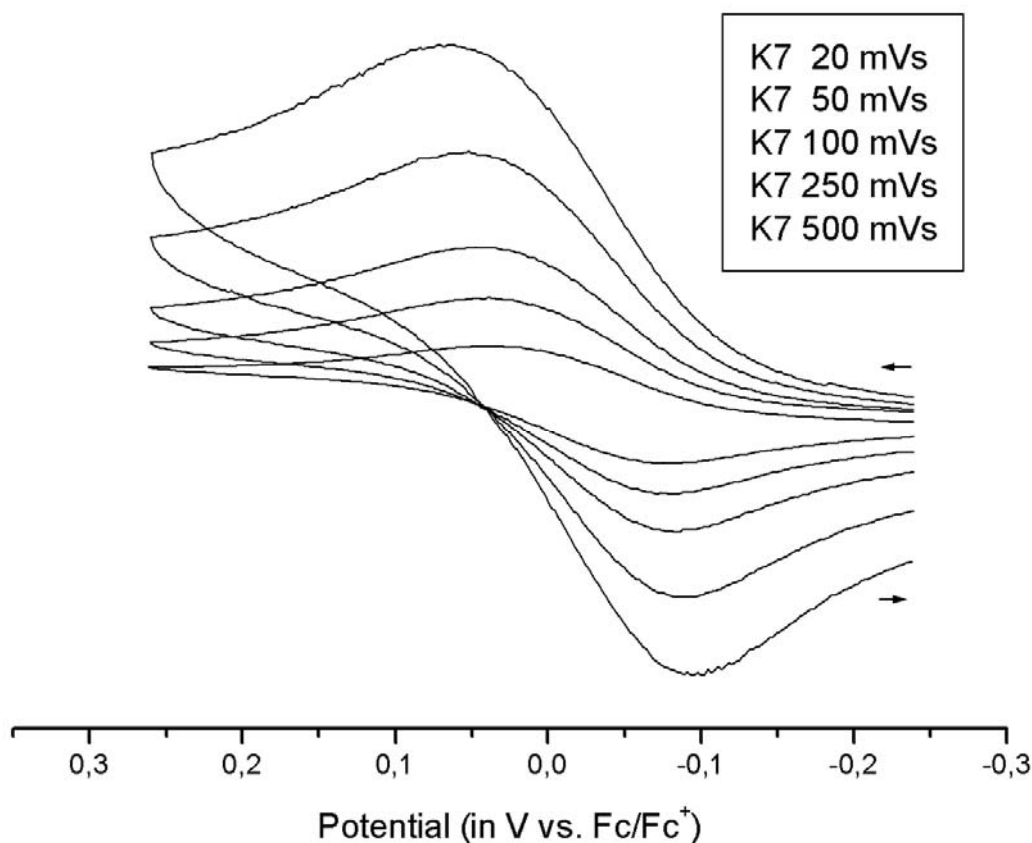


Abbildung 2.4.5.: *Cyclovoltammogramme von K7 in Acetonitril oder Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten*

Der Kupfer(II)-Komplex **K8** zeigt bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen keinen Cu(I)-Cu(II)-Übergang, man sieht lediglich eine irreversible Oxidation bei etwa 0.9 V (vs. Fc/Fc⁺).

Der Cu(II)-Komplex **K9** zeigt bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung ein dem **K7** ähnliches Verhalten.

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
K9	110	120	120	120	140	-	-
K9 + Cp* ₂ Fe	100	100	100	110	130	0.15 V	0.05 V

Tabelle 2.4.5: *Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von K9 (in 0.1 molarer Lösung von NBu₄PF₆ in CH₃CN, Werte gegen Fc/Fc⁺ berechnet)*

Das Halbstufenpotential von **K9** liegt in Acetonitril bei 0.1V (vs. Fc/Fc⁺).

Die Peakpotentialabstände sind im Vergleich mit **K7** noch weiter verkleinert, trotz der Verwendung des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril. Auch hat der interne Standard Decamethylferrocen keinen starken Einfluss auf die Peakpotentialabstände.

Typ1 Kupferproteine dienen dazu, Elektronen von einem Enzym zu einem anderen zu transportieren. Die aktiven Zentren der Typ 1 Kupferproteine befinden sich geschützt im Inneren des Enzyms. Zum Elektronentransport dienen spezielle Stafetten von Aminosäuren, die von besonderen Andockstellen auf der Außenhülle des Kupferproteins aus ein Elektron in das Zentrum oder aus diesem heraus transportieren.^[36]

Dieser umständliche Weg dient dazu, den Einfluss des koordinierenden Lösungsmittels Wasser von den Kupferzentren fernzuhalten, der an den Modellsystemen **K1-K6** durch die Einwirkung des koordinierenden Lösungsmittels Acetonitril deutlich zu erkennen ist.

Der Austausch des Schwefel gegen Selen hat in den Modellsystemen zu einer verminderten Hemmung des Elektronentransfers, und damit einer Verschlechterung der gewünschten Eigenschaften geführt. Das selenkoordinierte Kupferzentrum zeigt dabei ein etwas kleineres Potential als sein Schwefelanalogen.

Beide Modellsystemfamilien liegen in ihren Halbstufenpotentialen um etwa 0.3 über den für Typ 1 Kupferproteine üblichen Halbstufenpotentialen.^[42] Lediglich das in Eisenbakterien zu findende Rusticyanin hat (bei niedrigen pH-Werten) mit 0.38 V (vs. Fc/Fc⁺) ein vergleichbar hohes Halbstufenpotential.^[42]

Der Komplex **K7**, bei dem das Kupfer(II)-Zentrum von Chlorid als fünftem Donor koordiniert ist, zeigt ein vom Lösungsmittel unabhängiges elektrochemisches Verhalten. Im Vergleich mit seinem Cu(I)-Analogon **K1** bewirkt die Anwesenheit des zusätzlichen Donors Chlorid eine Absenkung des Halbstufenpotentials um etwa 0.3 V, und eine deutliche Verbesserung der Elektronentransfereigenschaften. Es liegt mit seinem elektrochemischen Potential von 0.01 V (vs. Fc/Fc⁺) im oberen, für Typ 1 Kupferproteine typischen Bereich.^[36,42]

Beim Komplex [Cu(psebi)₂Cl₂] (**K9**) sind es sogar zwei an das Kupfer(II)-Zentrum koordinierte Chloridionen. Diese wirken sich in noch stärkerem Umfang positiv auf die Elektronentransfereigenschaften dieses Zentrums aus. Das Halbstufenpotential ist um etwa

0.3 V in kathodischer Richtung verschoben, ebenso wie bei **K7**, die Anzahl an Chloridionen scheint das Potential nicht weiter in kathodischer Richtung zu verschieben.

Allerdings wurde bisher kein **K7** oder **K9** entsprechendes 5- oder 6fach koordiniertes oxidiertes Typ 1-Zentrum in der Natur beobachtet. Das in der Natur verbreitete Chlorid wurde bisher auch nie als Teil des aktiven Zentrums in einem Kupferprotein beobachtet.

2.5 ESR-Spektroskopie der Cu(II)-Komplexe **K7**, **K8** und **K9**

Die Komplexe **K7**, **K8** und **K9** mit ihrem paramagnetischen Cu(II)-d⁹-Zentrum zeigen ESR-Spektren mit typischen g-Faktoren und Kopplungskonstanten.

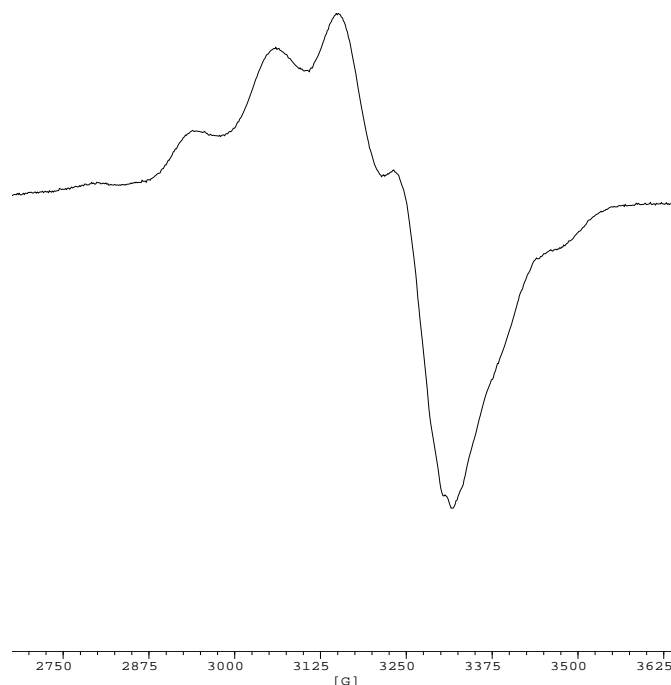


Abbildung 2.5.1.: ESR-Spektrum von **K7** in einer glasartig erstarrten Lösung von Methanol bei 110 K

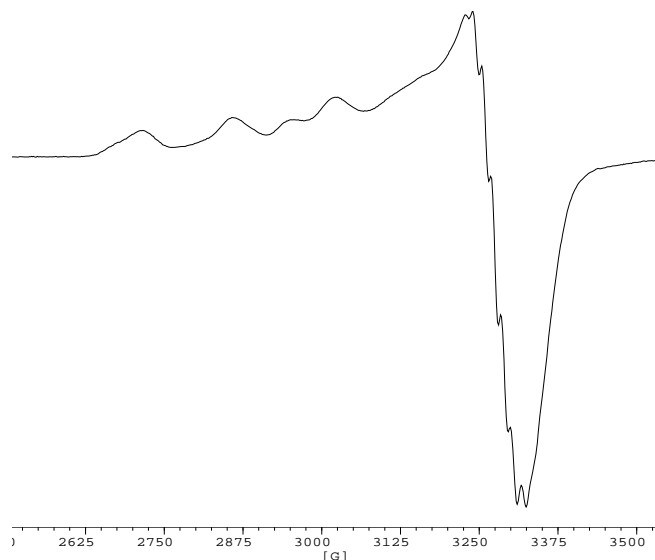


Abbildung 2.5.2.: ESR-Spektrum von **K8** in einer glasartig erstarrten Lösung von Methanol bei 110 K

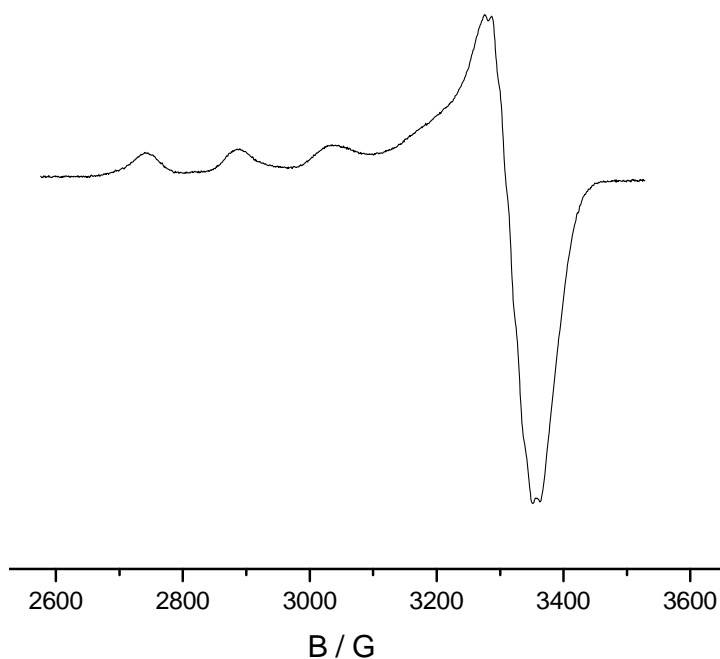


Abbildung 2.5.3.: ESR-Spektrum von **K9** in einer glasartig erstarrten Lösung von Methanol bei 110 K

	g_{\parallel}	A_{\parallel}	g_{\perp}
K7	2.252	11.6 mT	2.063
K8	2.317	10.8 mT	2.062
K9	2.309	14.75 mT	2.065
AK4	2.358	13.4 mT	2.074

Tabelle 2.5.1: Vergleich der g -Faktoren und Kopplungskonstanten der Kupfer(II)-Komplexe **K7**, **K8**, **K9** (gemessen in glasartig gefrorenem Methanol bei 110 K) und **AK 4** (gemessen in glasartig gefrorenem Acetonitril/DMF bei 110 K)

Die verschiedenen Koordinationsgeometrien (**K7** verzerrte trigonale Bipyramide, **K8** verzerrte quadratische Pyramide und **K9** *Jahn-Teller*-gestreckter Oktaeder) werden auch in den Parametern der ESR-Messungen deutlich. Die beiden geometrisch ähnlichen **K7** und **K8** zeigen ähnliche ESR-Parameter, während das geometrisch stärker abweichende **K9** auch größere Unterschiede in den ESR-Parametern offenbart.

Zusätzlich zu den Messungen in Lösung wurden auch Feststoff-ESR-Messungen durchgeführt.

	g_{\parallel}	g_{\perp}
K7	2.009	2.153
K8	2.109 (isotrop)	
K9	2.059	2.035

Tabelle 2.5.2: Vergleich der g -Faktoren und Kopplungskonstanten der Kupfer(II)-Komplexe **K7**, **K8** und **K9** (alle gemessen als Feststoffe bei Raumtemperatur)

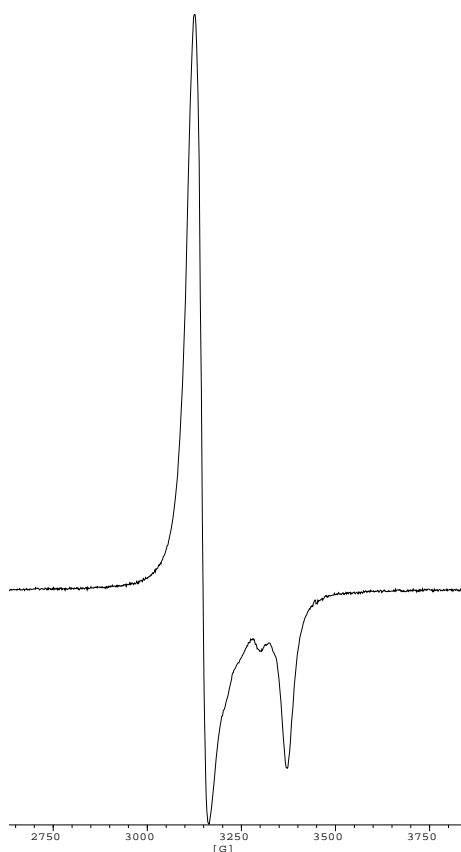


Abbildung 2.5.4.: Feststoff-ESR-Spektrum von **K7** (axiales Signal)

Nach den Kriterien von Hathaway und Billing^[43] kann das axiale Feststoff-ESR-Spektrum von **K7** einer trigonal-bipyramidalen Koordination am Kupfer(II) zugeordnet werden, da es sich um ein axiales Signal mit einem kleinsten g-Faktor von < 2.03 handelt.

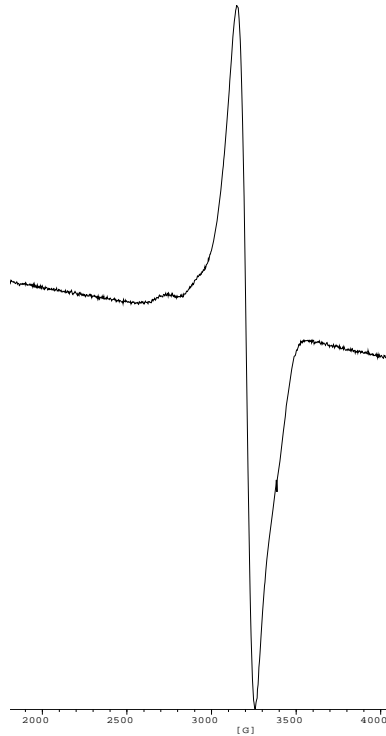


Abbildung 2.5.5.: Feststoff-ESR-Spektrum von **K8** (isotropes Signal)

Für **K8** sieht man ein isotropes Signal (Abstand zwischen den beiden Maxima ca. 10 mT), das auf eine dynamische Struktur hindeutet. Durch die Dynamik erhält man ein Signal, das auf eine hohe Symmetrie im Festkörper (regulärer Oktaeder) hindeutet – etwas, das von dem d^9 -System Cu(II) nie erreicht werden kann.

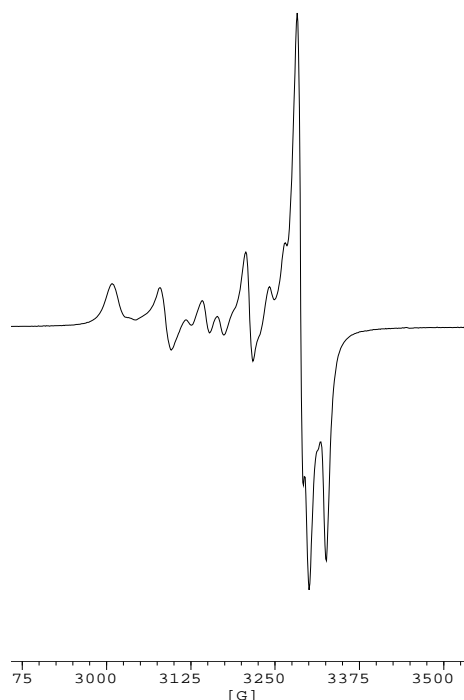


Abbildung 2.5.6.: Feststoff-ESR-Spektrum von **K9** (axiales Signal)

Im Falle von **K9** ergibt sich ein dem **K7** ähnliches Spektrum, das aufgrund seiner Parameter nach den Kriterien von Hathaway und Billing^[43] einem gestreckten Oktaeder zugeordnet werden kann, da es sich um ein axiales Signal mit einem g-Faktor von > 2.04 handelt. (Die zusätzlich sichtbaren Signale kommen daher, dass die Probe aus pulverisierten Einkristalle bestand, und somit nicht isotrop ist)

Das Typ 1 Kupferprotein Plastocyanin zeigt im oxidierten Zustand ein axiales ESR-Spektrum, mit den g-Faktoren $g_{\parallel} = 2.226$ und $g_{\perp} = 2.051$. Die Hyperfeinkopplungskonstante ist für Cu(II) ungewöhnlich klein, und beträgt nur $A_{\parallel} = 67,3 \text{ G}$ (in der Referenz wird $A_{\parallel} = 0,0063 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, dies ergibt gemäß $1,06787 \text{ G} = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für A den Wert $67,3 \text{ G}$).^[48] Eine solch kleine Hyperfeinkopplungskonstante wurde bei keinem der Cu(II)-Komplexe hier beobachtet, auch der schwefelhaltige Komplex **AK4** zeigt keine derartig kleine Konstante.

2.6 UV/Vis-Spektroskopie der Cu(II)-Komplexe **K7**, **K8** und **K9**

Die farblosen Benzimidazol-Liganden zeigen die typischen Absorptionen substituierter Benzimidazole, sie absorbieren sehr stark unterhalb von 300 nm.^[44,45] Die Cu(I)-Komplexe **K1-K6** sind farblos, die Cu(II)-Komplexe **K7-K9** zeichnen sich durch eine kräftige grüne Farbe aus.

L1	276 nm ($\epsilon = 8100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		
K7	278 nm ($\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	370 nm ($\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	550-1100 nm, Max. bei 760 nm ($\epsilon = 390 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
K8	281 nm ($\epsilon = 20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	344 nm ($\epsilon = 3100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	500-900 nm, Max. bei 690 nm ($\epsilon = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
L3	280 nm ($\epsilon = 11500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		
K9	279 nm ($\epsilon = 23500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	330 nm (Schulter) ($\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	550-1100 nm, Max. bei 800 nm ($\epsilon = 320 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
AK4	273 nm ($\epsilon = 17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	357 nm ($\epsilon = 3200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	666 nm, Schulter bei 816 nm ($\epsilon = 560$ und $390 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
AK5	274 nm ($\epsilon = 19000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	361 nm ($\epsilon = 2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	713 nm, Schulter bei 825 nm ($\epsilon = 400$ und $410 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Tabelle 2.6.1.: Vergleich der UV/Vis-Absorptionen der Cu(II)-Komplexe **K7**, **K8** und **K9** und der freien Liganden **L1** und **L3** (in Methanol)

Die sehr starken Absorptionsbanden unterhalb von 300 nm verändern ihre Lage nach Koordination des Kupfer(II)zentrums kaum, es verstärken sich lediglich die Extinktionskoeffizienten. Es tauchen neue Banden bei 330 – 370 nm auf, die einem LMCT-Übergang $\sigma(\text{Se}) \rightarrow d(\text{Cu})$ zugeordnet werden.^[37,46,47]

Die schwachen Absorptionen bei 700-800 nm stammen von $d \rightarrow d$ -Übergängen des Kupferzentrums. Die Anwesenheit eines oder zweier Chloridliganden führt im Falle von **K7** und **K9** zu einer Verschiebung der Maxima zu höherer Energie um je etwa 50 nm pro koordiniertem Chloridion (CuCl_2 hat in Methanol ein Maximum bei 906 nm). Zusätzlich zu den typischen Maxima sind bei kleineren Wellenlängen noch Schultern zu erkennen, deren Sattelpunkte nicht klar interpretierbar sind.

Albrecht konnte für die beiden schwefelhaltigen Cu(II)-Komplexe **AK4** und **AK5** zwei Absorptionen der $d \rightarrow d$ -Übergänge am Cu(II)-Zentrum erkennen.^[7]

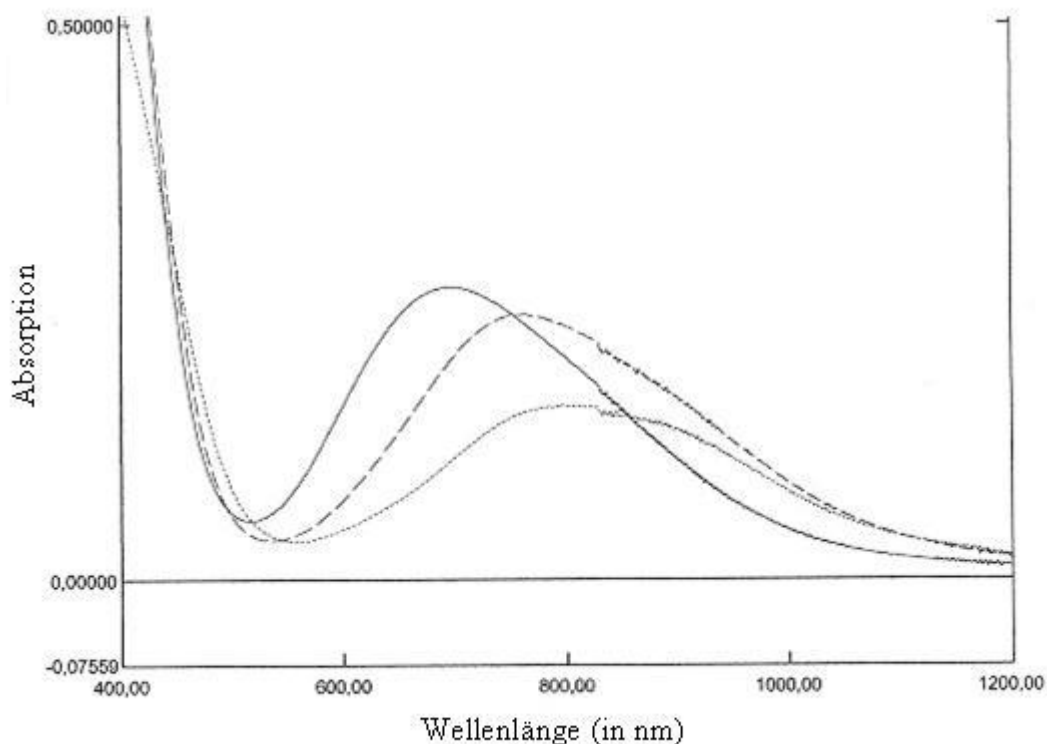


Abbildung 2.6.1.: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von **K7** (---), **K8** (-) und **K9** (...) in Methanol ($d \rightarrow d$ -Übergänge am Cu(II)-Zentrum)

Das Auftreten dieser beiden Banden im langwelligeren Bereich steht in Einklang mit literaturbekannten Daten.^[37,49]

Betrachtet man die Lage der relativen Orbitalenergien für einen Übergang von einer quadratisch-pyramidalen zu einer trigonal-bipyramidalen Anordnung, so werden ebenfalls zwei Absorptionen erwartet.^[37]

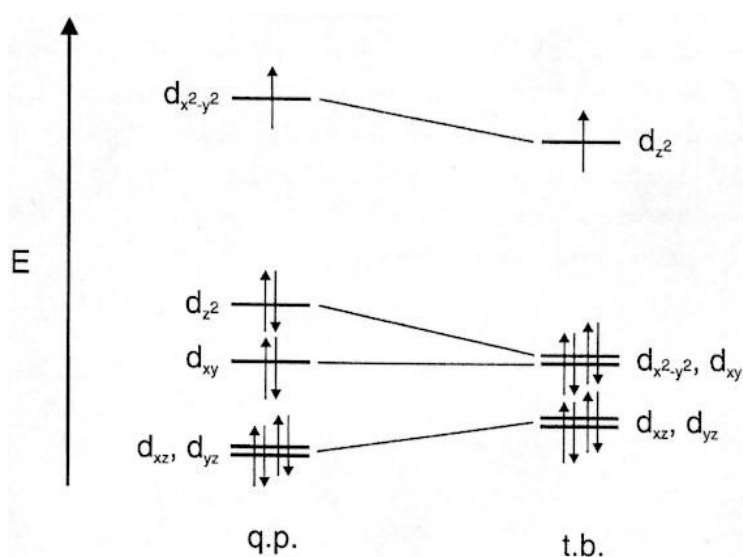


Abbildung 2.6.2.: Orbitalkorrelationsdiagramm für den Übergang von quadratisch-pyramidaler (q.p.) Anordnung hin zu trigonal-bipyramidaler (t.b.) Anordnung

Je stärker die trigonal-bipyrimidale Anordnung angenähert wird, desto geringer wird der Energieunterschied der Absorptionen.^[37,50,51] In Abbildung 2.6.2. ist die Veränderung der relativen Orbitalenergien nach A. Addison und J. Reedijk dargestellt.^[37,50,51]

Das Typ 1 Kupferprotein Plastocyanin zeigt im oxidierten Zustand Absorptionen bei ca. 450 nm ($\epsilon = 270 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 597 nm ($\epsilon = 5160 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 790 nm ($\epsilon = 1660 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die starke Absorption bei 597 nm ist für die Bezeichnung „blaue“ Kupferproteine verantwortlich.^[48]

Die den ESR- und UV/VIS-Messungen erhaltenen Ergebnisse zeigen klar den großen Unterschied zwischen dem freien Kupferzentrum in den Modellsystemen **K7-K9** und **AK4-AK5** und dem im Protein eingeschlossenen aktiven Kupferzentrum des Plastocyanins und anderer Typ 1-Kupferproteine. Während bei sämtlichen Modellsystemen nach Oxidation des Kupferzentrums auf die Stufe +II ein fünfter oder sogar noch sechster Ligand an dieses koordiniert, ist dies bei den Proteinen meist ausgeschlossen. Beim Plastocyanin findet am Kupferzentrum lediglich eine Veränderung der bereits bestehenden Bindungen zu den 4 koordinierenden Aminosäureresten statt, und es entsteht 4-fach koordiniertes Kupfer(II).^[48]

KAPITEL 3

3.1. Einleitung

Ein weiteres zur Modellierung von Typ 1 Kupferzentren verwendetes Modellsystem wurde von Reedijk et al. entwickelt. Es handelt sich um die Kupfer(I)-Komplexe der Bisbenzimidazol-Bisthioether-Liganden 1,6-Bis(2-(1*H*-benzimidazolyl))-1,5-dithiahexan (BBDH), 1,6-Bis(2-(1-methyl)-1*H*-benzimidazolyl)-1,5-dithiahexan (BMBDH), 1,7-Bis(2-(1*H*-benzimidazolyl))-2,6-dithiaheptan (BBDHp) und 1,7-Bis(2-(1-methyl)-1*H*-benzimidazolyl))-2,6-dithiaheptan (BMBDHp).^[9,10,11,12]

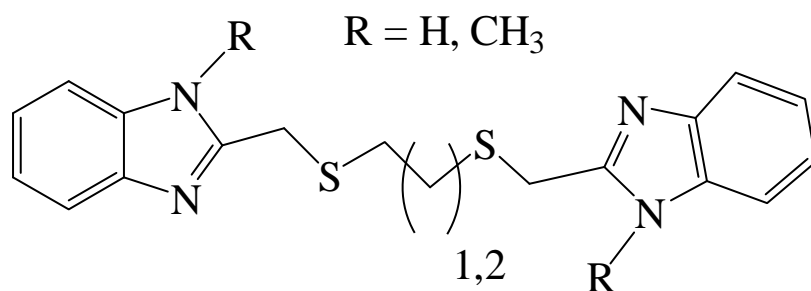


Abbildung 3.1.1.: von Reedijk et al. verwendete Ligandensysteme zur Modellierung von Typ 1 Kupferzentren^[9,10,11,12]

Dies sind chelatisierende Liganden mit jeweils zwei Schwefel- und zwei Stickstoff-Donoren, vergleichbar mit der in Typ 1 Kupferzentren vorkommenden Konfiguration. Sie stellen eine Verdopplung der von Albrecht und Rall verwendeten Liganden dar, die jeweils nur über einen Schwefel- und einen Stickstoffdonor verfügten.^[6,7]

Im Gegensatz zu letzteren bieten sie dem Kupferzentrum nicht das Maß an Flexibilität, so dass dieses nur bedingt nach Änderungen seiner Oxidationsstufe reagieren kann. Auch hier galt das Ziel, Kupfer in einem „entatischen“ Zustand zu koordinieren.

Die schon länger bekannten Cu(I)-Komplexe von Reedijk et. al. wurden in diesem Kapitel mithilfe von cyclovoltammetrischen Methoden auf ihre elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht.

Typ 1-Kupferproteine dienen dem Elektronentransfer zwischen räumlich getrennten Proteinen. Dazu sollten sie idealerweise über ein biologisch erreichbares Redoxpotential verfügen, und möglichst ungehemmt Elektronen aufnehmen und abgeben können. Abgesehen von ihrer Rolle als reine Ladungstransferproteine, als electron shuttles, erfüllen bestimmte Kupferproteine auch eine synthetische Funktion, und zwar als oxidierende und/oder hydroxylierende Agentien (Enzyme). Entsprechende Typ 3-Kupferproteine, wie z.B. die Tyrosinase oder die Catechol- Oxidase bedienen sich dazu des Sauerstoffs als Oxidationsmittel. Sie bilden dabei reaktive Kupfer-Oxo-Verbindungen, die selektiv die gewünschten Reaktionen an den entsprechenden Substraten durchführen.

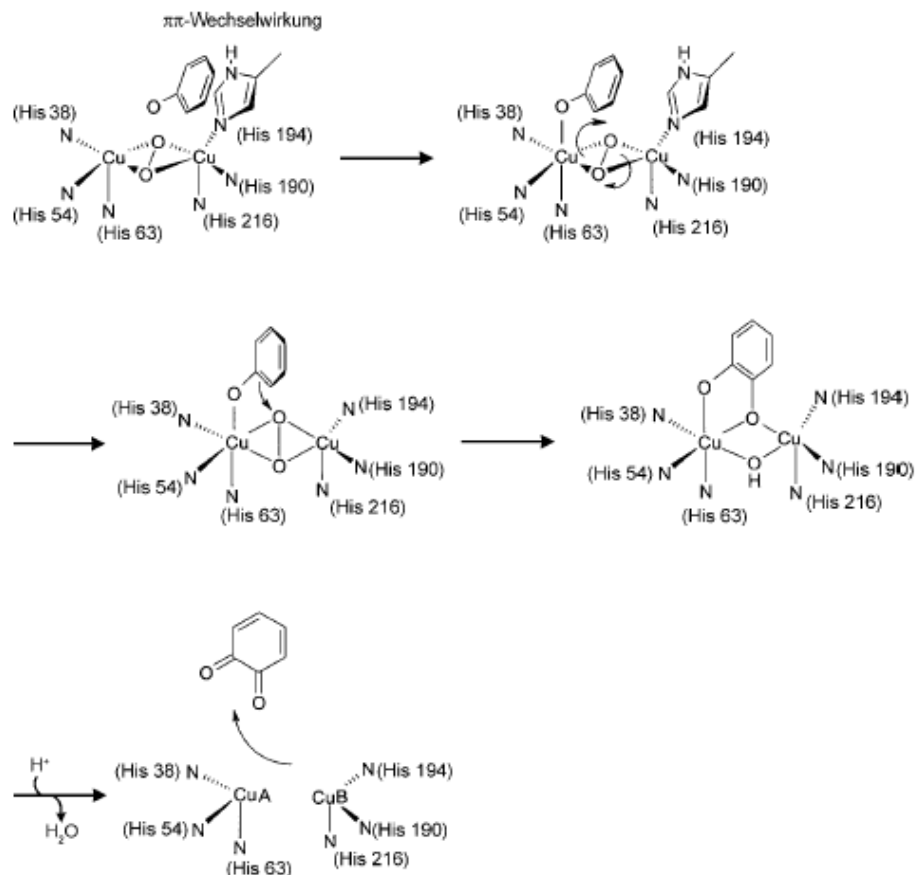


Abbildung 3.1.2.: Katalytische Oxidation eines Phenols zu einem ortho-Chinon durch das Typ 3-Kupferprotein Tyrosinase^[52]

Das Typ 3-Kupferprotein Tyrosinase verfügt im aktiven Zentrum über zwei benachbarte Kupferzentren. Das Cu_A-Zentrum wird von den 3 Histidinresten His 38, His 54 und His 63 koordiniert, das Cu_B-Zentrum von den 3 Histidinresten His 190, His 194 und His 216. Mithilfe von Disauerstoff ist dieses Enzym in der Lage, ein Phenol in einem ersten Schritt zu einem Catechol zu hydroxylieren, und dieses in einem weiteren Schritt bis zum ortho-Chinon zu oxidieren.

Das mit einem besonderen modifizierten Typ 3-Zentrum ausgestattete Enzym PHM (**P**eptidylglycine-**α**-**h**ydroxylating **m**onooxygenase)^[14] katalysiert die Hydroxlierung eines in ein Peptid eingebautes Glycinrests mit Disauerstoff als Oxidationsmittel.

Das aktive Zentrum besteht aus zwei Kupferzentren, von denen eines, das Cu_A-Zentrum, von drei Histidinresten koordiniert ist. Das andere, das Cu_B-Zentrum, ist von zwei Histidinresten (H242 und H244) und einem Methioninrest (M314) koordiniert.

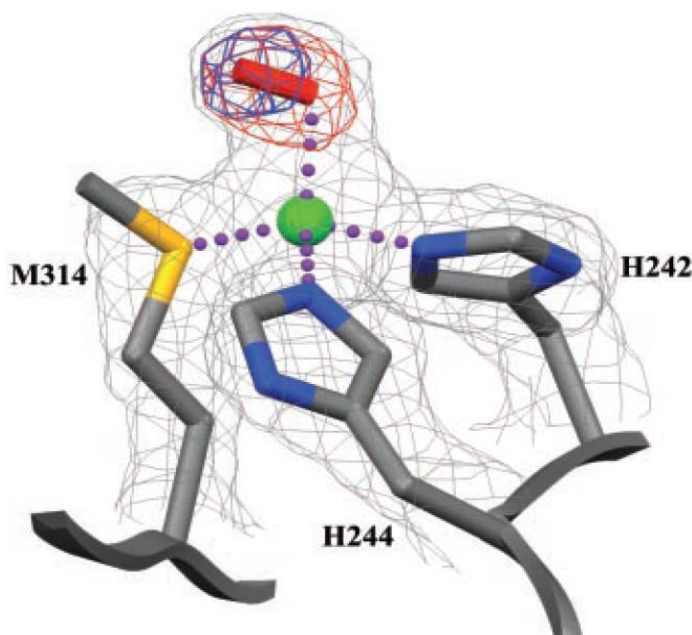


Abbildung 3.1.3.: Struktur des Cu_B-Zentrums, eine Hälfte des aktiven Zentrums des Enzyms PHM (*P*eptidylglycine-*α*-*h*ydroxylating *m*onooxygenase)^[14]

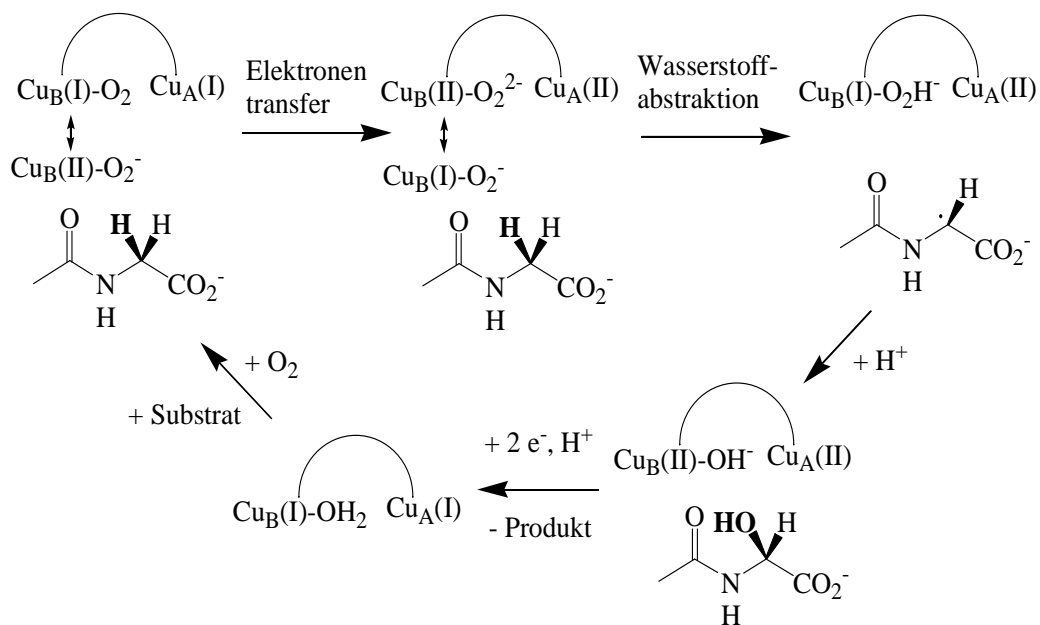


Abbildung 3.1.4.: Katalysezyklus des Enzyms PHM^[14]

Das Cu_A-Zentrum bindet in einem ersten Schritt des katalytischen Zyklus Disauerstoff als Superoxid-Komplex; die sofortige Oxidation des Methioninthioethers wird durch eine sterische Abtrennung im Protein verhindert. Dieses gebundene Superoxid ist nun über eine homolytische H-Abstraktion gefolgt von einem Rücktransfer der dabei gebildeten Hydroxyleinheit dazu in der Lage, endständige Glycinreste in α -Position zu hydroxylieren.^[14]

Angesichts dessen wurde untersucht, ob die als Modellsysteme für Typ 1-Kupferproteine von Reedijk et al. entwickelten Cu(I)-Komplexe mit den N,S,S,N-Liganden BBDH, BMBDH, BBDHp und BMBHp, die dem Cu_A-Zentrum des PHM ähnlich sind, auch dessen Fähigkeit zur Koordination von Disauerstoff (oder alternativ Wasserstoffperoxid) haben. Es wurde getestet, ob die Cu(I)-Komplexe katalytisch oder äquimolar zur Hydroxylierung von schwach aktivierten C-H-Bindungen, wie sie im Substrat Cyclohexen zu finden sind, in der Lage sind.

Der Versuch, zusätzlich zu diesen symmetrischen Liganden die beiden unsymmetrischen (mit je einem 1*H*- und einem 1-Methyl-benzimidazolrest) darzustellen, scheiterte an der enorm schwierigen Trennung der dabei stets erhaltenen Gemische aus symmetrischen und unsymmetrischen Liganden, bzw. den trotz Schutzgastechnik ebenfalls als Nebenprodukt anfallenden Bisbenzimidazolbisthioetherdisulfiden. Die Existenz dieser beiden unsymmetrischen Liganden konnte lediglich durch ESI-Massenspektren belegt werden.

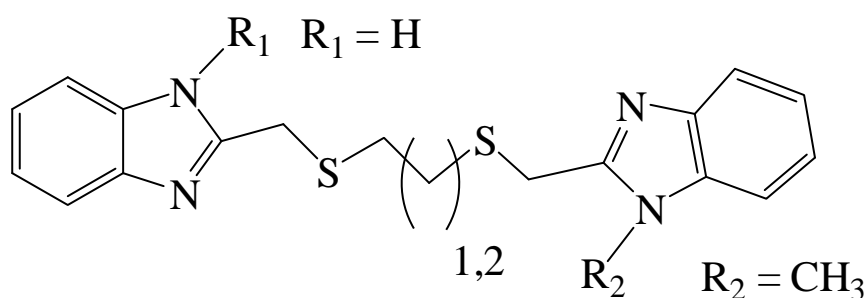


Abbildung 3.1.5.: Zwei unsymmetrische N,S,S,N-Liganden

3.2. Ligandensynthesen

Eine Vielzahl von verschiedenen Literaturmethoden zur Synthese dieser Liganden ist bekannt; daher wurde die Synthese der 4 symmetrischen N,S,S,N-Liganden^[9-12] über zwei verschiedene Wege durchgeführt, basierend auf den in der Literatur bekannten Methoden.

Ein Weg begann mit der Synthese des Benzimidazols im ersten Schritt, und dessen Substitution mit dem gewünschten Dithiol im zweiten Schritt.

Die Darstellung des Benzimidazols erfolgte mittels der Phillips-Kondensation.^[53]

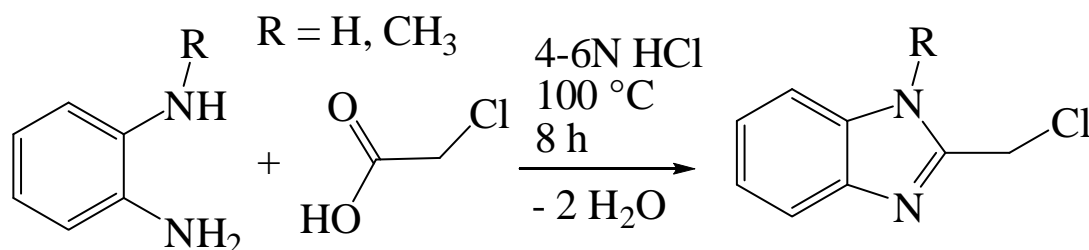


Abbildung 3.2.1.: Darstellung der 2-Chloromethylbenzimidazole

Das 2-Chloromethyl-1*H*-benzimidazol kann man auch käuflich erwerben, das 1-Methyl-2-chloromethyl-1*H*-benzimidazol ließ sich auf diesem Weg leicht und sehr sauber herstellen, mit Ausbeuten von über 95 %.

Diese beiden Edukte wurden nun im zweiten Schritt mit Dithiolat umgesetzt.

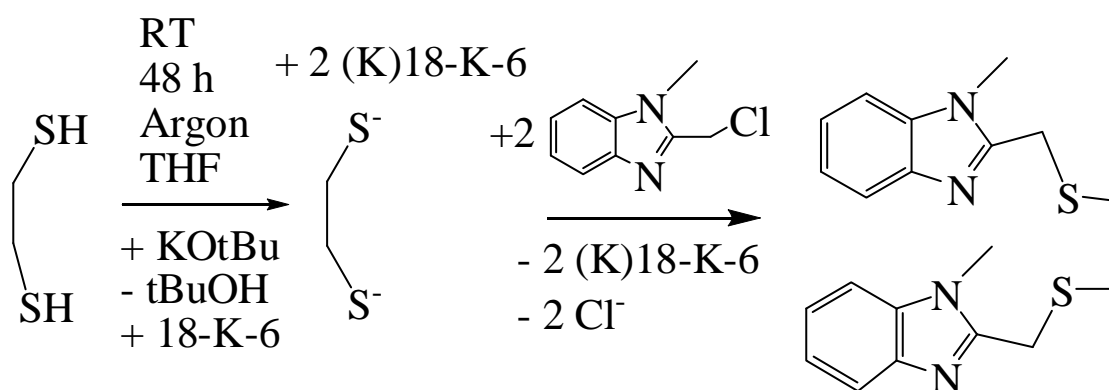


Abbildung 3.2.2.: Darstellung des Liganden BMBDH (18-K-6 = 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan, zur Komplexierung von K^+ optimal geeigneter Kronenether)

Man erhielt den Liganden 1,6-Bis(2-(1-methyl)-1*H*-benzimidazolyl)-1,5-dithiahexan (BMBDH) auf diese Art in sehr reiner Form.

Der Ligand 1,6-Bis(2-(1*H*-benzimidazolyl))-1,5-dithiahexan (BBDH) ließ sich durch die Verwendung von 2-Chloromethyl-1*H*-benzimidazol analog darstellen.

Zur Synthese der beiden Liganden 1,7-Bis(2-(1*H*-benzimidazolyl))-2,6-dithiaheptan (BBDHp) und 1,7-Bis(2-(1-methyl)-1*H*-benzimidazolyl))-2,6-dithiaheptan (BMBDHp) wurde eine andere Route verwendet. Dabei wurde zunächst die 2,6-Dithiaheptan-1,7-dicarbonsäure dargestellt.

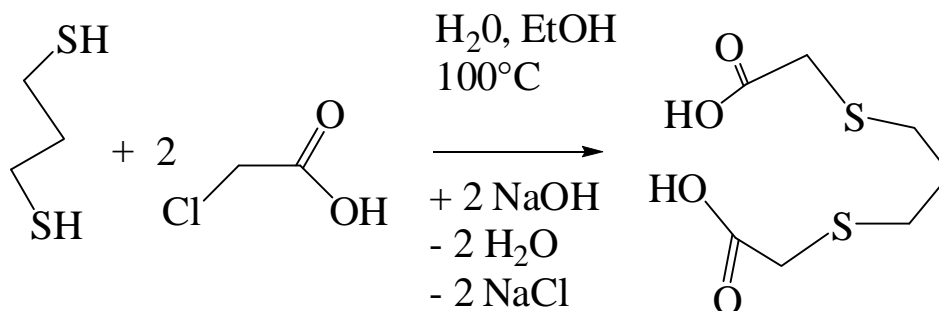


Abbildung 3.2.3.: Darstellung der 2,6-Dithiaheptan-1,7-dicarbonsäure

Diese wurde dann im zweiten Schritt über Phillipskondensation ins Bisbenzimidazolderivat überführt. Dabei wurden jeweils verschiedene Reaktionsbedingungen gewählt. Eine mildere Variante lag darin, die Reaktion mit 6 molarer Salzsäure bei Siedetemperatur durchzuführen.

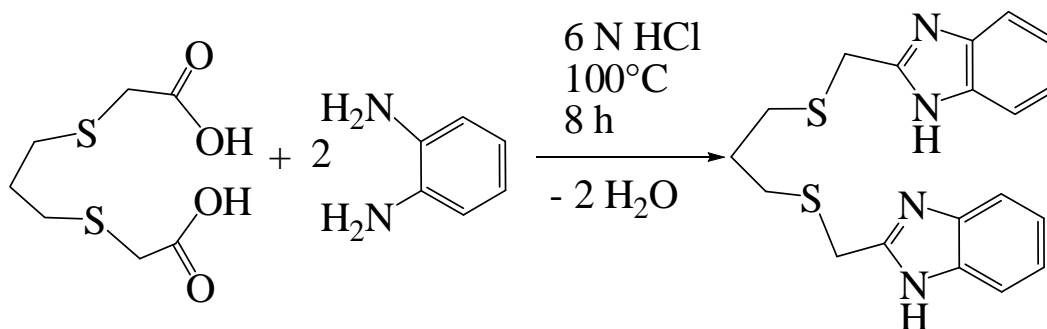


Abbildung 3.2.4.: Phillipskondensation unter relativ milden Bedingungen (Synthese von BBDHp)

Eine drastischere Variante war die Durchführung der Reaktion durch direkte Verschmelzung ohne Lösungsmittel bei 180°C.

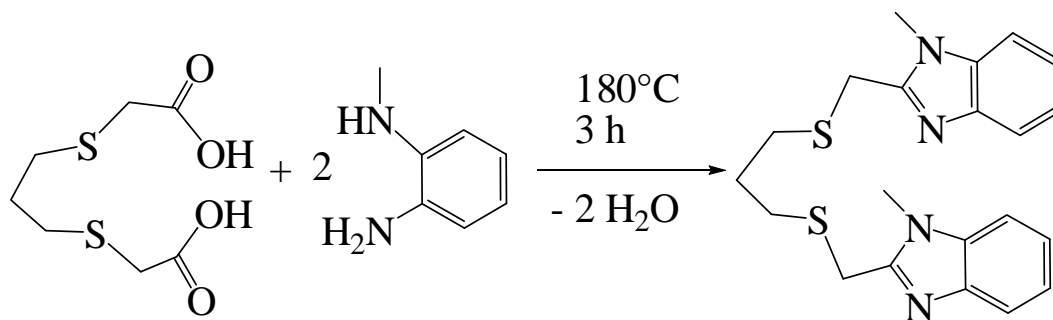


Abbildung 3.2.5.: *Phillipskondensation unter harten Bedingungen (Synthese von BMBDHP)*

Im Falle der beiden durch Phillipskondensation im zweiten Schritt erhaltenen Liganden BBDHp und BMBDHP war es notwendig, diese durch Säulenchromatographie zu reinigen; die in der Literatur angegebene Umkristallisation aus methanolisch/wässriger Lösung lieferte kein hinreichend reines Produkt.^[11,12]

Zusätzlich zu den von Reedijk et al. verwendeten analytischen Verfahren wurden die vier Liganden mittels ESI-(electron spray ionisation)-Massenspektrometrie untersucht. Dabei wurde ein automatischer Probennehmer verwendet, dessen Rohre aus Kupfer bestehen. Die zu messende Substanz wird in Methanol gelöst, erwärmt, und in einer evakuierten Kammer verdampft. In dieser Kammer liegt ein elektrisches Feld an, das die in der Lösung vorliegenden Anionen und Kationen voneinander trennt, und je nach Einstellung, Kationen oder Anionen zum Detektor führt, wobei diese aufgrund der üblichen Kombination von magnetischen und elektrischen Feldern aufgetrennt werden.

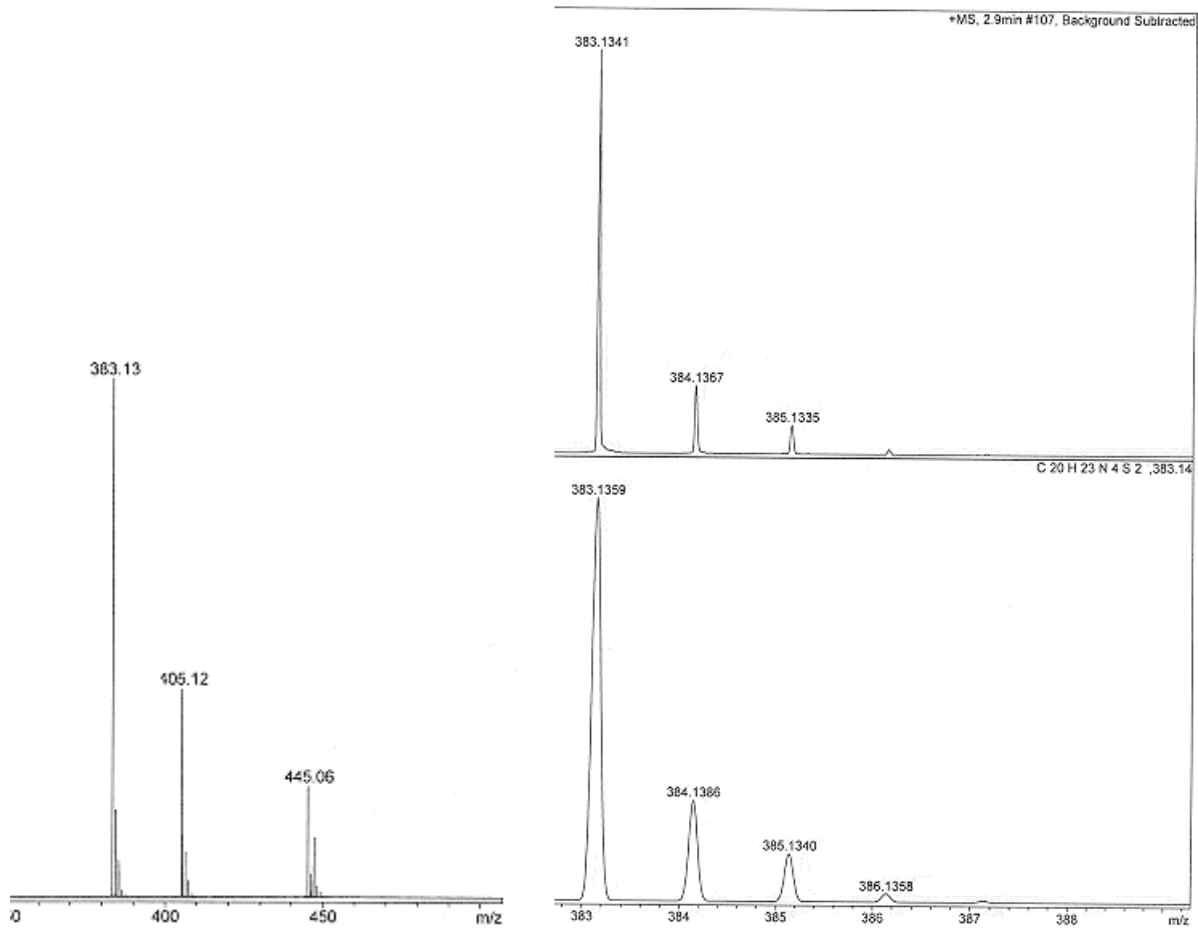


Abbildung 3.2.6.: ESI-Massenspektrum des BMBDHP-Liganden

(BMBDHP+H⁺ bei 383.13 Th, BMBDHP+Na⁺ bei 405.12 Th,

BMBDHP+Cu⁺ bei 445.06 Th)

Bemerkenswert ist hier das Auftreten eines Peaks für das [Cu(I)(BMBDH)]⁺-Kations

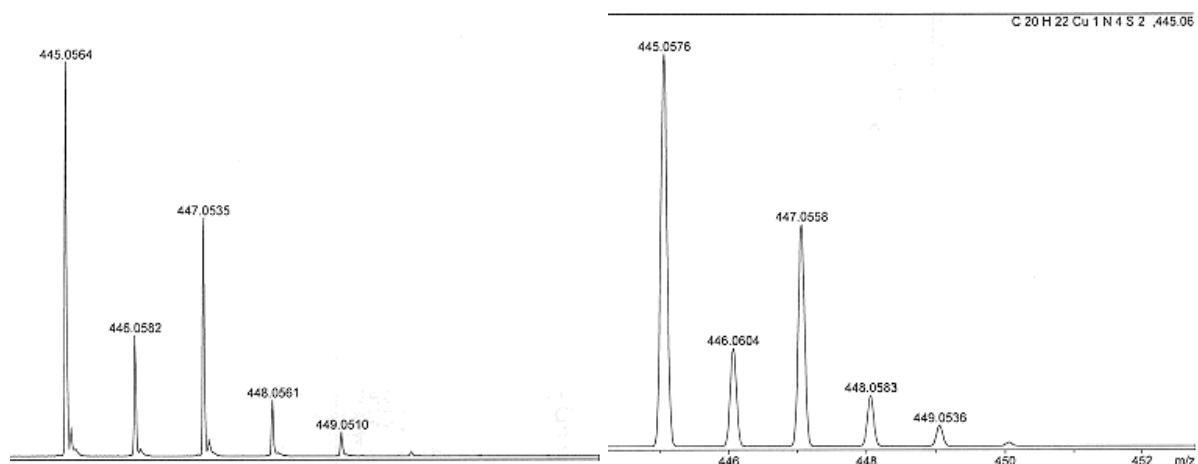


Abbildung 3.2.7.: BMBDHP+Cu⁺-Peak (links gemessener Peak, rechts Simulation)

Als Quelle für das Kupfer konnte letztlich der Autosampler des Geräts identifiziert werden; werden die Proben mittels einer nicht kupferhaltigen Kanüle manuell ins Massenspektrometer eingespritzt, so sieht man keine Kupferpeaks, sondern erhält nur die Peaks des H^+ -Addukts und des Na^+ -Addukts.

Dieses Phänomen tritt nicht bei jedem verwendeten Liganden auf, nur besonders cuprophile Liganden sind dazu in der Lage, aus den Kupferrohren des Autosamplers des hier verwendeten Massenspektrometers vom Typ Bruker micrOTOF-Q genug Kupfer herauszulösen, so dass eine detektierbare Menge des entsprechenden Cu(I)-Komplexes auftritt.

Alle 4 N,S,S,N-Liganden zeigen ein solches Verhalten.

3.3. Darstellung der Cu(I)-Komplexe mit den Liganden BBDH, BMBDH, BBDHp und BMBDHp

Die Darstellung der Cu(I)-Komplexe erfolgte durch Vereinigen der Edukte in Acetonitril unter Argonatmosphäre.

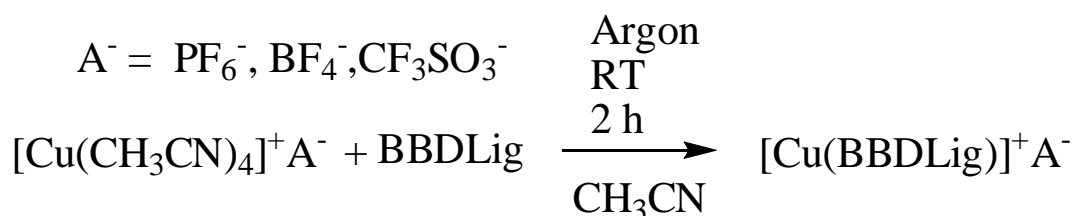


Abbildung 3.3.1.: *Synthese der Cu(I)-Komplexe mit den N,S,S,N-Liganden BBDH, BMBDH, BBDHp und BMBDHp*

Die ersten beiden Liganden BBDH und BMBDH sind nur schlecht in Acetonitril löslich, die Cu(I)-Komplexe lösen sich hingegen gut. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, dass sämtlicher Ligand in Lösung gegangen ist.

Es wurden die folgenden Cu(I)-Komplexe dargestellt.

Komplex	Abkürzung
[Cu(BBDH)PF ₆]	RK1
[Cu(BMBDH)PF ₆]	RK2
[Cu(BBDHp)PF ₆]	RK3
[Cu(BMBDHp)PF ₆]	RK4

Tabelle 3.1.1.: Dargestellte Cu(I)-Komplexe der N,S,S,N-Liganden BBDH, BMBDH, BBDHp und BMBDHp und ihre Abkürzungen

Die Cu(I)-Komplexe lassen sich als diamagnetische Verbindungen durch ¹H-NMR-Spektroskopie unter Schutzgas untersuchen. Die Komplexe **RK2** und **RK4** sind als Feststoffe auch an der Luft handhabbar, wie bei NMR-Experimenten sowie Elementaranalysen von an der Luft gehandhabtem Feststoff belegt werden konnte, in Lösung werden alle Komplexe an der Luft im Verlauf von einer Woche unter Zersetzung des Liganden oxidiert.

3.3.1. Der Cu(I)-Komplex [Cu(BBDH)]PF₆

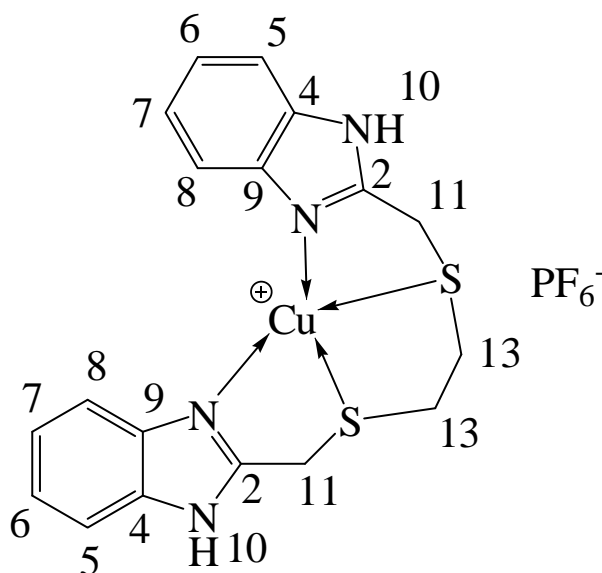


Abbildung 3.3.1.1.: Der Komplex [Cu(BBDH)]PF₆ (**RK1**)

Verbindung	δ [ppm]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	-CH11 ₂ -S-	-S-CH13 ₂ -
BBDH	7,67-7,52 m		7,29-7,16 m		-	3,96 s	2,71 s
RK1	7,70-7,52 m		7,34-7,22 m		10,5 s	4,14 s	2,99 s

Tabelle 3.3.1.1.: ¹H-NMR-Daten des freien Liganden BBDH und seines

Cu(I)-Komplexes **RK1** (in CD₃CN)

Die Koordination, und damit der schwach elektronenziehende Einfluss des Cu(I)-Zentrums macht sich in einer Tieffeldverschiebung der Wasserstoffatome H11 und H13 bemerkbar.

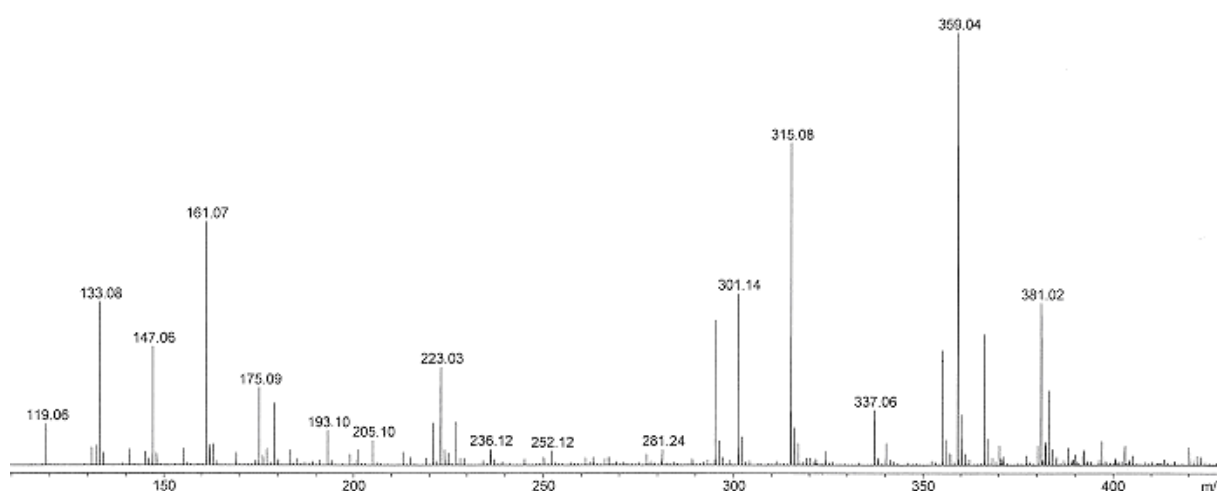
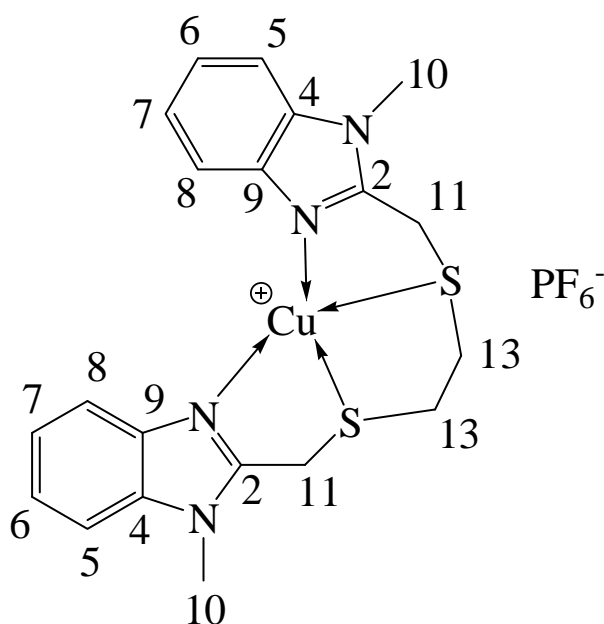
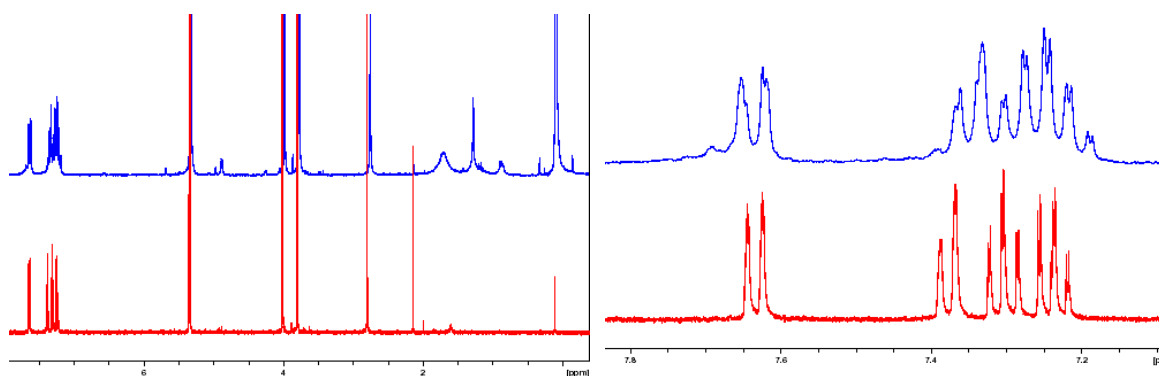


Abbildung 3.3.1.2.: ESI-Massenspektrum der Zerfallsprodukte von **RK1**

Die Zersetzung einer Lösung des Komplexes **RK1** an der Luft liefert eine Vielzahl von Zerfallsprodukten, der Komplex selbst (Massenpeak bei 417.00 Th) und der Ligand BBDH (Massenpeak für BBDH+H⁺ bei 355.10 Th) sind ebenfalls nachweisbar.

3.3.2. Der Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{BMBDH})]\text{PF}_6$ Abbildung 3.3.2.1.: Der Komplex $[\text{Cu}(\text{BMBDH})]\text{PF}_6$ (**RK2**)

Verbindung	δ [ppm]						
	H5	H8	H6	H7	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -S-	-S-CH13 ₂ -
BMBDH	7,62 d	7,40-7,16 m			3,76 s	3,97 s	2,75 s
RK2	7,64 d	7,36 d	7,29 t	7,24 t	3,78 s	3,99 s	2,78 s

Tabelle 3.3.2.1.: ^1H -NMR-Daten des freien Liganden BMBDH und seines Cu(I)-Komplexes **RK2** (in CD_2Cl_2)Abbildung 3.3.2.2.: ^1H -NMR-Spektren des freien BMBDH-Liganden (blau, oben) und seines Cu-Komplexes $[\text{Cu}(\text{BMBDH})]\text{PF}_6$ (**RK2**) (rot, unten)

Im Falle des Komplexes **RK2** sind die Unterschiede zwischen freiem und an Cu(I) koordinierten Liganden minimal. Hauptsächlich erkennt man die Koordination daran, dass im aromatischen Bereich die beim freien Liganden BMBDH überlagerten Signale der

Wasserstoffe H6, H7 und H8 bei seinem Cu(I)-Komplex **RK2** getrennt voneinander erscheinen.

Anhand des Cu(I)-Komplexes **RK2** und des Cu(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{BMBDH})](\text{BF}_4)_2$ wurde explizit nachgewiesen, dass Kupfer(II)-Komplexe unter den Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie mit dem Bruker micrOTOF-Q Massenspektrometer bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel vollständig zu den entsprechenden Kupfer(I)-Komplexen reduziert werden. Dies zeigte sich darin, dass beide Kupferkomplexe genau denselben Massenpeak mit 445.06 Th des $[\text{Cu}(\text{I})\text{BMBDH}]^+$ -Kations ergeben.

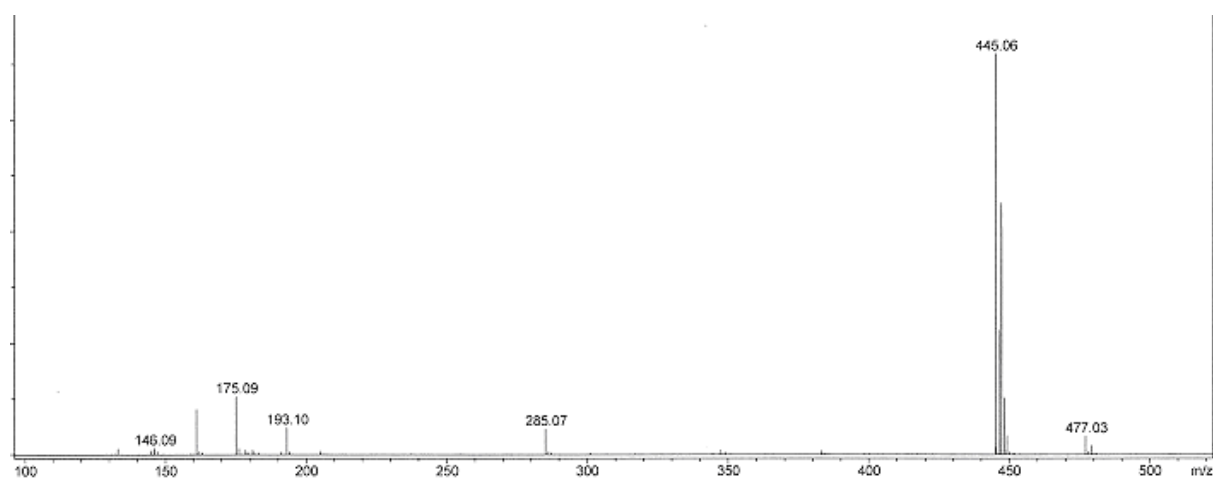


Abbildung 3.3.2.3.: Massenspektrum von $[\text{Cu}(\text{II})(\text{BMBDH})](\text{BF}_4)_2$ in CH_3OH

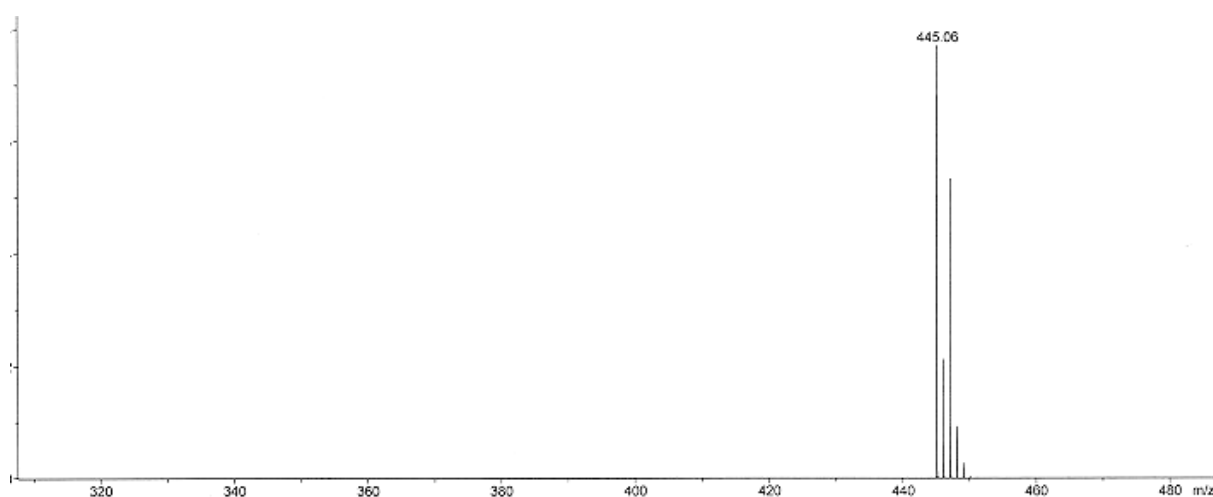


Abbildung 3.3.2.4.: Massenspektrum von $[\text{Cu}(\text{I})(\text{BMBDH})]\text{PF}_6$ (**RK2**) in CH_3OH

Im Falle eines zweifach geladenen Kations würde man unter ESI-Bedingungen als Massenpeak die Spezies $\{[\text{Cu}(\text{II})\text{BMBDH}]\text{BF}_4\}^+$ mit einem Massenpeak von $445.06 \text{ Th} / 2 + 87.00 \text{ Th} = 309.53 \text{ Th}$ sehen.

Dasselbe Phänomen hatte sich bereits zuvor bei den ESI-Massenspektren der Komplexe $[\text{Cu}(\text{msebi})_2\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**K7**) und $[\text{Cu}(\text{msebi})_2(\text{MeOH})](\text{BF}_4)_2$ (**K8**) gezeigt. Beide Kupfer(II)-Komplexe zeigen im ESI-Massenspektrum als einzige Kupfer und Selen enthaltende Spezies denselben Peak bei 514.93 Th (entspricht dem $[\text{Cu}(\text{msebi})_2]^+$ -Kation). Dies erklärt sich dadurch, dass die beiden Cu(II)-Komplexe nach Reduktion zu Cu(I) nur noch vierfach koordiniert werden, und ihren fünften Donor (Chlorid oder Methanol) freisetzen.

Die Reduktion von Kupfer(II)-Verbindungen durch Alkohole ist seit langem bekannt, und wird als anschauliches Beispiel für die Unterscheidung von primären und sekundären Alkoholen verwendet. Dazu erhitzt man Kupfer an der Luft, bis es oberflächlich zu Kupfer(II)-Oxid oxidiert wird, und taucht es noch heiß in den Alkohol. Primäre Alkohole werden zu Aldehyden und Carbonsäuren oxidiert, sekundäre zu Ketonen, während das geschwärzte Kupferstück wieder zu metallischem Kupfer reduziert wird. Auch die Fehlingprobe, bei der Cu(II) durch Aldehyde bei Erwärmen auf etwa 70°C zu Kupfer(I)-Oxid reduziert wird, zeigte dessen Oxidationskraft.^[54]

Der Zerfall des Komplexe **RK2** in Lösung an der Luft liefert folgende Produkte.

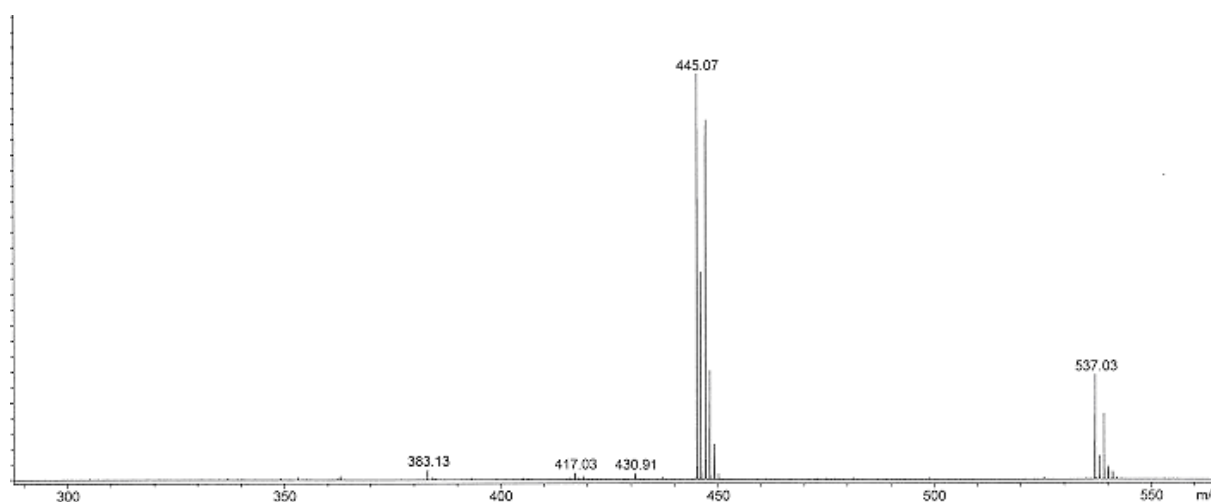


Abbildung 3.3.2.5.: Massenspektrum der Zerfallsprodukte einer Lösung von **RK2** in Aceton/Acetonitril an der Luft

Der Massenpeak bei 445.07 Th ist **RK2** selbst, der Peak bei 537.03 Th kann dem $[\text{Cu}\{1,2\text{-bis}(2\text{-}((1\text{-methyl-1}H\text{-benzimidazol-2-yl)methylthio)ethyl)disulfan}\}]^+$ -Kation zugeordnet werden.

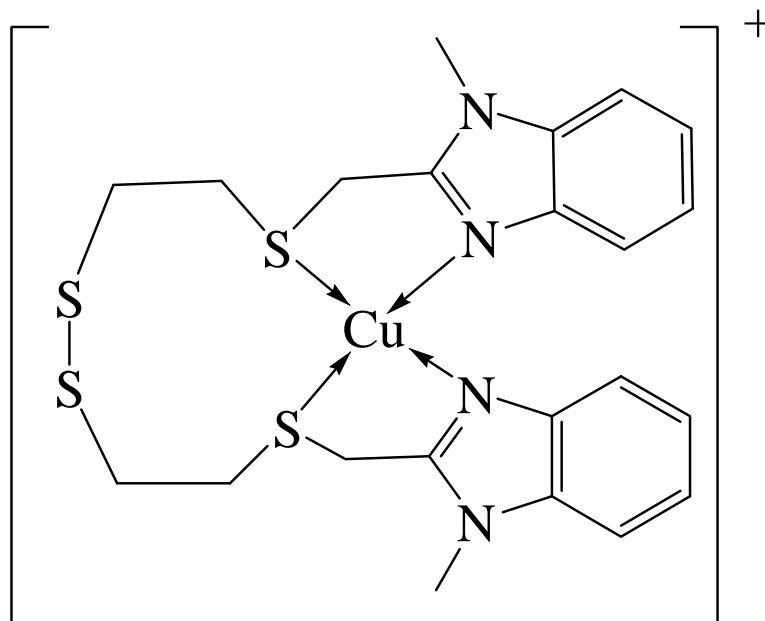


Abbildung 3.3.2.6.: Das $[Cu\{1,2\text{-bis}(2\text{-}((1\text{-methyl-1H-benzimidazol-2-yl)methylthio)ethyl)disulfan}\}]^+$ -Kation (vermutete Struktur)

3.3.3. Der Cu(I)-Komplex $[Cu(BBDHp)]PF_6$

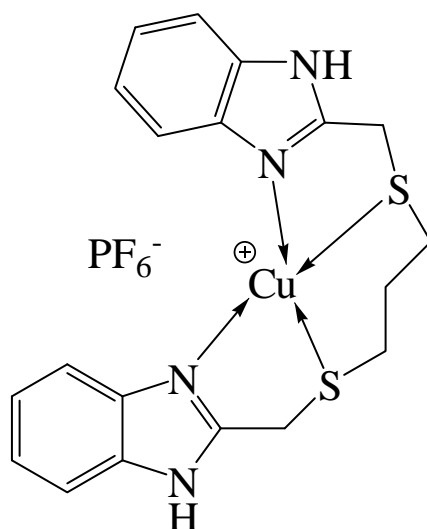


Abbildung 3.3.3.1.: Der Komplex $[Cu(BBDHp)]PF_6$ (**RK3**)

Verbindung	δ [ppm]							
	H5	H8	H6	H7	N-H10	-CH11 ₂ -S-	-S-CH13 ₂ -	-CH14 ₂ -
BBDHp	7,58-7,49 m		7,27-7,15 m		9,7 s	3,92 s	2,56 t	2,21 qin
RK3	7,68-7,58 m		7,40-7,30 m		10,98 s	4,16 s	2,82 t	2,06 qin

Tabelle 3.3.3.1.: 1H -NMR-Daten des freien Liganden BBDHp und seines Cu(I)-Komplexes **RK3** (in CD_3CN)

Die Koordination und damit der schwach elektronenziehende Einfluss des Cu(I)-Zentrums macht sich in einer Tieffeldverschiebung der Wasserstoffatome H11 und H13 bemerkbar. Das Wasserstoffatom N-H10 verschiebt sich nach Koordination des Kupfer(I)-Zentrums sehr stark in Richtung Tieffeld.

Im ESI-Massenspektrum sieht man den Peak von **RK3** bei 431.05 Th.

3.3.4. Der Cu(I)-Komplex [Cu(BMBDHP)]PF₆

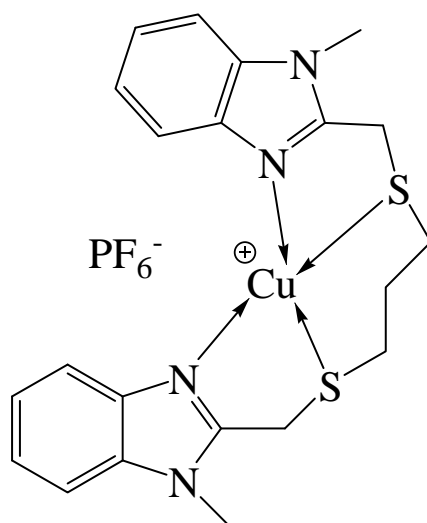


Abbildung 3.3.4.1.: der Komplex [Cu(BMBDHP)]PF₆ (**RK4**)

Verbindung	δ [ppm]							
	H5	H8	H6	H7	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -S-	-S-CH13 ₂ -	-CH14 ₂ -
BMBDHP	7,64 d	7,33 d	7,26 t	7,21 t	3,76 s	3,91 s	2,57 t	1,83 qin
RK4	7,60 d	7,53 d	7,42 t	7,32 t	3,92 s	4,18 s	2,97 t	2,23 qin

Tabelle 3.3.4.1.: ¹H-NMR-Daten des freien Liganden BMBDHP und seines Cu(I)-Komplexes **RK4** (in CD₂Cl₂)

Die Koordination, und damit der schwach elektronenziehende Einfluss des Cu(I)-Zentrums macht sich in einer Tieffeldverschiebung der Wasserstoffatome H10, H11, H13 und H14 bemerkbar.

Im ESI-Massenspektrum sieht man den Peak von **RK4** bei 459.07 Th.

3.4. Elektrochemisches Verhalten der Komplexe **RK1-RK4**

Die Komplexe **RK1-RK4** wurden im nicht-kordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan (0.1 mol/l Bu₄NPF₆) und im koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril (0.1 mol/l Bu₄NPF₆) bei Raumtemperatur unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode cyclovoltammetrisch auf ihr elektrochemisches Redoxverhalten untersucht.

Man erhält folgende Ergebnisse:

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
RK1	80	100	110	240	280	-	-
RK1 + Cp*₂Fe	140	170	190	300	350	0.4 V	0.26 V
RK2	120	130	130	170	210	-	-
RK2 + Cp*₂Fe	110	140	160	180	230	0.31 V	0.20 V
RK3	100	100	130	150	190	-	-
RK3 + Cp*₂Fe	100	120	130	190	260	0.42 V	0.32 V
RK4	90	110	120	170	200	-	-
RK4 + Cp*₂Fe	100	120	140	170	200	0.39 V	0.29 V

Tabelle 3.4.1.: Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **RK1-RK4** (in 0.1 molarer Lösung von NBu₄PF₆ in CH₂Cl₂, Werte gegen Fc/Fc⁺ berechnet)

Komplex	Peakpotentialabstand (in mV) bei scan rate (in mVs)					Peakpotential	
	20mV/s	50mV/s	100mV/s	250mV/s	500mV/s	Ox.	Red.
RK1	180	180	180	200	220	-	-
RK1 + Cp*₂Fe	210	220	330	380	440	0.11 V	-0.1 V
RK2	110	140	160	170	230	-	-
RK2 + Cp*₂Fe	110	140	160	210	260	0.04 V	-0.07 V
RK3	120	130	130	220	240	-	-
RK3 + Cp*₂Fe	110	150	160	210	270	0.17 V	0.06 V
RK4	210	220	210	280	350	-	-
RK4 + Cp*₂Fe	220	260	300	390	450	0.21 V	-0.01 V

Tabelle 3.4.2.: Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **RK1-RK4** (in 0.1 molarer Lösung von NBu₄PF₆ in CH₃CN, Werte gegen Fc/Fc⁺ berechnet)

Die erhaltenen Cyclovoltammogramme haben folgendes Aussehen:

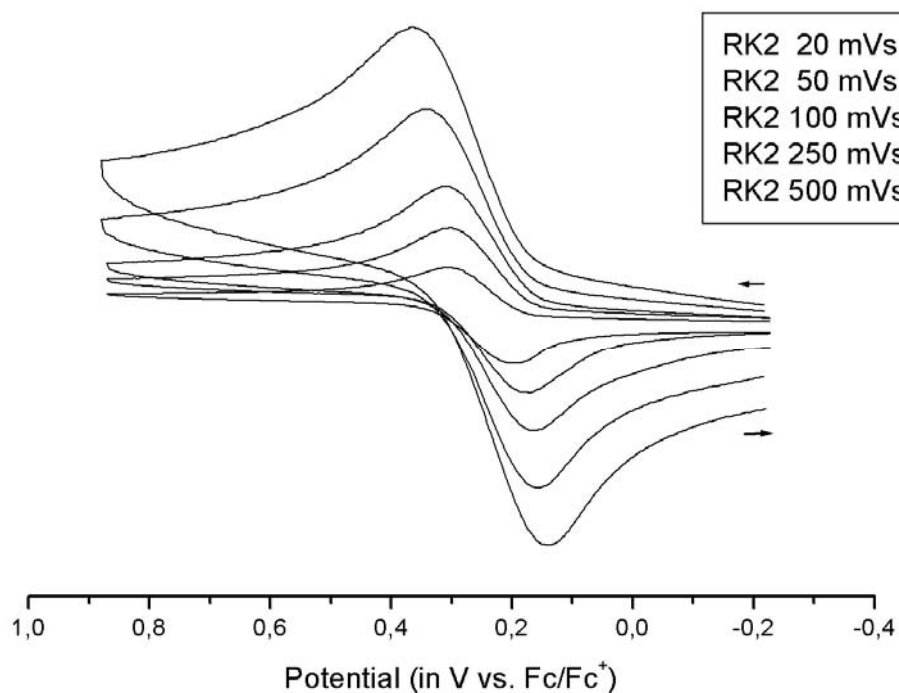


Abbildung 3.4.1.: Cyclovoltammogramme von **RK2** in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20-500 mV/s)

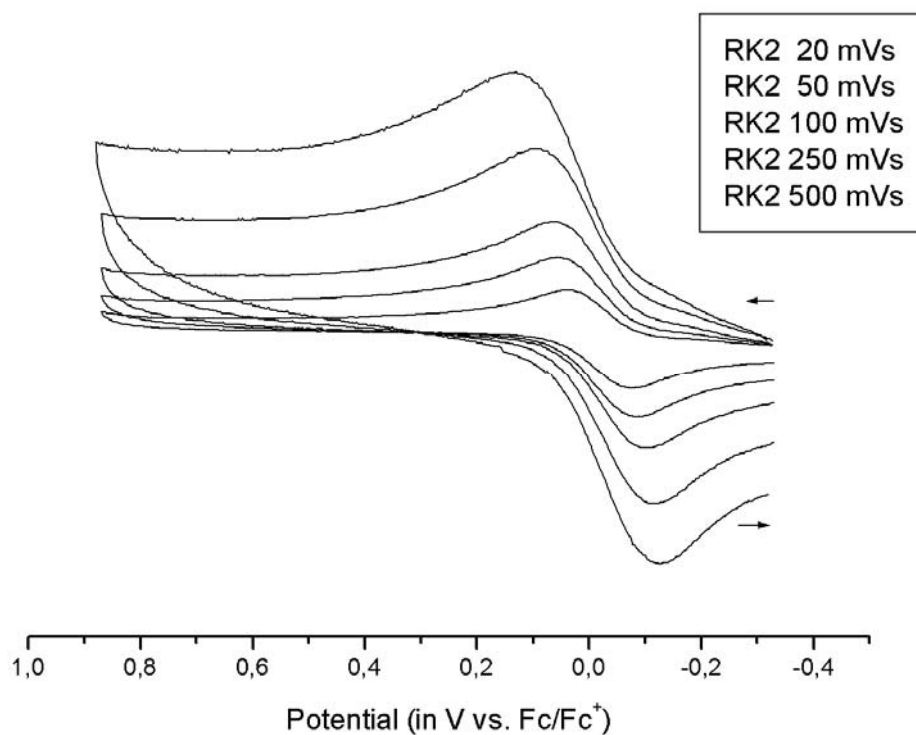


Abbildung 3.4.2.: Cyclovoltammogramme von **RK2** in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20-500 mV/s)

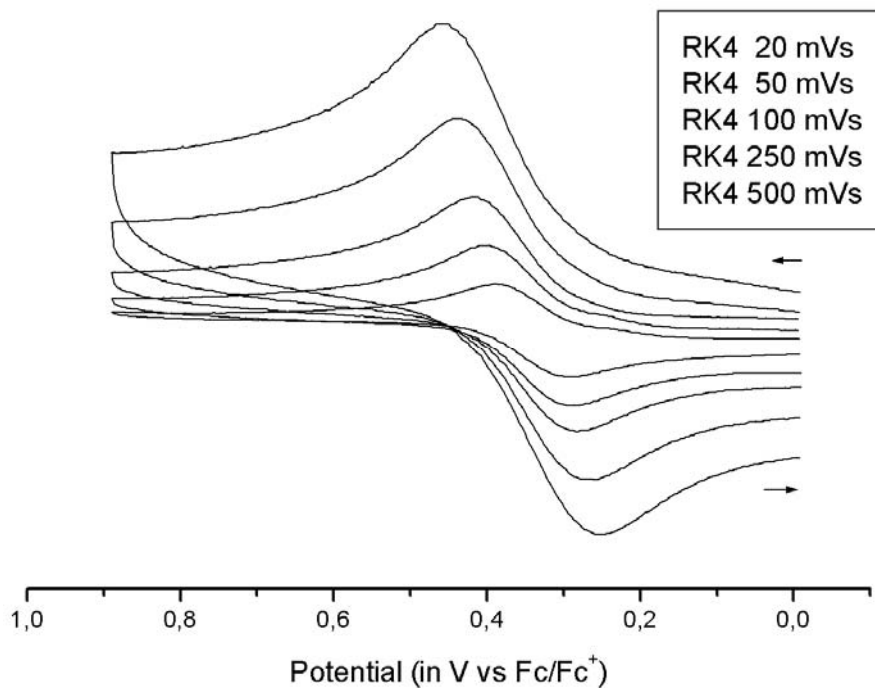


Abbildung 3.4.3.: *Cyclovoltammogramme von RK4 in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20-500 mV/s)*

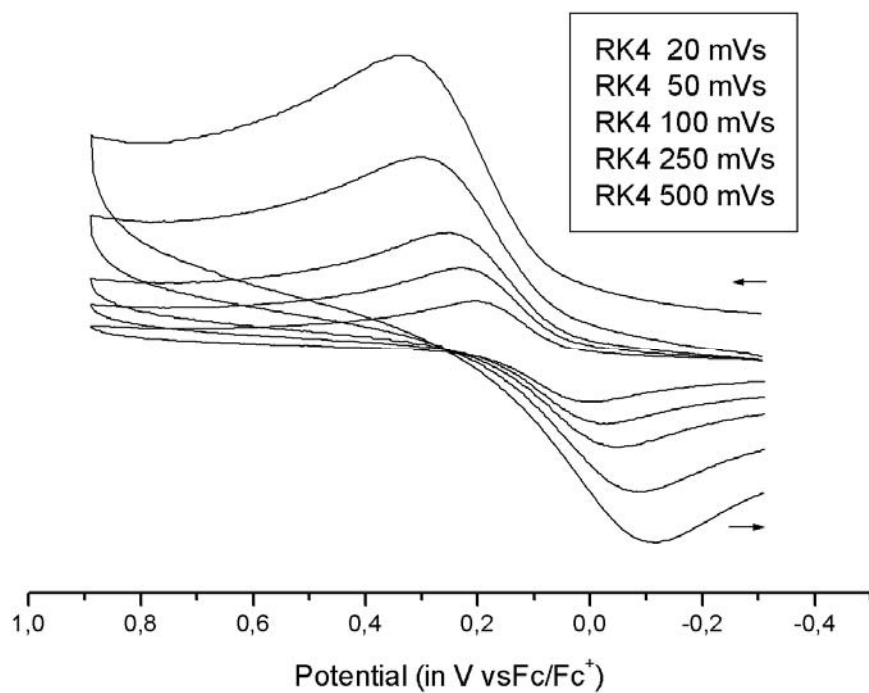


Abbildung 3.4.4.: *Cyclovoltammogramme von RK4 in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (20-500 mV/s)*

Die Verbindungen **RK1- RK4** bilden im nichtkoordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan eine elektrochemische Serie mit der Reihenfolge (alle Angaben vs. Fc/Fc⁺):

$$\mathbf{RK2} \text{ (ca. 0.26 V)} < \mathbf{RK1} \text{ (ca. 0.33 V)} < \mathbf{RK4} \text{ (0.34 V)} < \mathbf{RK3} \text{ (0.37 V)}$$

In Acetonitril ergibt sich dieselbe Reihenfolge, wobei die Cu(I)-Komplexe der beiden 1*H*-benzimidazolsubstituierten Liganden **RK2** und **RK1** fast dasselbe Halbstufenpotential aufweisen, ebenso wie die beiden 1-Methyl-1*H*-benzimidazol-substituierten Komplexe **RK4** und **RK3**.

$$\mathbf{RK2} \text{ (ca. -0,01 V)} < \mathbf{RK1} \text{ (ca. 0,01 V)} < \mathbf{RK4} \text{ (ca. 0,1 V)} < \mathbf{RK3} \text{ (ca. 0,11 V)}$$

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2 beschriebenen Selenoetherkomplexen **K1-K6** und den von Albrecht synthetisierten Thioetherkomplexen **AK1** und **AK2** wurde hier bei gleichbleibenden elektronischen Eigenschaften der Liganden die freie Beweglichkeit der schwachen Thioetherdonoratome durch die Verbindung über eine Ethyl- oder Propylkette zwischen ihnen eingeschränkt.

Die Länge dieser Alkylkette zwischen den beiden 1*H*-Benzimidazolmethylthioetherresten wirkt sich entscheidend auf das elektrochemische Potential aus, besonders bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel. Die Unterschiede spielen sich in einem Bereich von 0.12 V ab.

In Dichlormethan spielt die Art des Benzimidazolrestes eine ebenso große Rolle wie die Länge der Alkylkette zwischen den beiden 1*H*-Benzimidazolmethylthioetherresten. Je nach Konfiguration wird damit ein Bereich von 0.11 V abgedeckt.

Auffällig ist der relativ große Abstand zwischen den Halbstufenpotentialen von **RK2** und **RK1**, der 0.07 V beträgt.

Albrechts Komplexe **AK1** ($E_{1/2} = 0.31$ V, Peakpotentialabstand 70 mV bei 20 mV/s, 113 mV bei 1000 mV/s) und **AK2** ($E_{1/2} = 0.42$ V, Peakpotentialabstand 88 mV bei 20 mV/s und 126 mV bei 1000 mV/s), die über zwei nicht miteinander verbundene und daher frei bewegliche Benzimidazolthioetherliganden verfügen, liegen mit ihren Halbstufenpotentialen im selben Bereich wie Reedijks Komplexe **RK1-RK4**.^[7]

Doch unterscheiden sie sich wesentlich in ihrem Peakpotentialabstand. Wird eine Variation der Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt, treten diese Unterschiede besonders hervor. Damit zeigt sich, dass eine Hinderung der freien Beweglichkeit der Thioetherdonoratome eine starke Hemmung des Elektronentransfers bewirkt.

Der Einfluss eines koordinierenden Lösungsmittels wie Acetonitril ist derselbe wie bei den selenhaltigen Cu(I)-Komplexen **K1-K6**. Es wird eine Verschiebung der Halbstufenpotentials der Komplexe um 0.2-0.3 V in kathodische Richtung beobachtet, verbunden mit einer Verbreiterung des Peakpotentialabstandes.

Bei den Typ1-Kupferproteinen wird das aktive Zentrum durch seine Lage innerhalb des Proteins vor dem Einfluss des koordinierenden Lösungsmittels Wasser geschützt, während innerhalb der Tasche, in der sich das aktive Zentrum befindet, die vier koordinierenden Liganden an der Proteinstruktur befestigt sind, ohne jedoch miteinander verbunden zu sein.^[48, 55]

Dies ermöglicht ihnen eine höhere Bewegungsfreiheit als im Falle der Modellsysteme **RK1-RK4**.

Die Halbstufenpotentiale der Modellsysteme **RK1-RK4** liegen ebenso wie die der in Kapitel 2 beschriebenen **K1-K6** um 0,2-0,3 V über dem für Typ 1 Kupferproteine üblichen Wert, lediglich das Rusticyanin hat mit 0.38 V (vs. Fc/Fc⁺) ein vergleichbar hohes Halbstufenpotential.^[42]

3.5. Katalyseversuche mit den Cu(I)-Komplexen der N,S,S,N-Liganden

Nachdem bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen in allen Fällen quasireversibles Verhalten festgestellt worden war und auch eine gewisse Stabilität der Cu(I)-Komplexe gegen oxidativen Zerfall beobachtet worden war, wurde nun untersucht, ob diese als Katalysatoren für die Oxidation/Oxygenierung eines organischen Substrats (Cyclohexen) mittels Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxid verwendet werden können.

Dazu wurde folgendes Verfahren verwendet:

In einen Schlenkkolben werden unter Schutzgas jeweils 0,017 mmol der auf katalytische Aktivität zu testenden Substanz gegeben und in 11 ml absolutem Acetonitril gelöst. Hernach gibt man 175 μ l (1,7 mmol) Cyclohexen hinzu, so daß das Verhältnis Substrat zu Katalysator 100 : 1 beträgt. Man durchmischt die Substanzen 1 Minute lang.

Nun gibt man das Oxidationsmittel hinzu:

Im Falle von Sauerstoff leitet man diesen aus der Gasflasche zum Trocknen langsam durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, danach eine Waschflasche mit trockenem Natriumcarbonat in einen Ballon. Den so gefüllten Ballon verbindet man nun über eine Kanüle und ein Septum mit dem Schlenkkolben, in dem sich die Katalysator/Substratlösung befindet, und läßt nun den Sauerstoff aus dem Ballon langsam durch die Lösung blubbern. Im Falle des Wasserstoffperoxids gibt man mittels einer Spritze und Kanüle 0,5 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung in den Schlenkkolben mit der Katalysator/Substratlösung. Dabei ist eine Kontaminierung der Reaktionslösung mit Wasser unvermeidbar.

Zur Analyse der Probe werden dem zu untersuchenden Ansatz jeweils 2 ml Probelösung entnommen, und diese mit 2 ml Wasser gemischt. Danach wird die Wasserphase mit zuerst 6 ml, danach nochmal 4 ml Diethylether extrahiert, und die vereinigten Etherlösungen durch Säulenchromatographie über eine Pipettensäule mit Kieselgel 60 gereinigt.

Die so erhaltene etherische Lösung wird mittels eines Gaschromatographen vermessen.

Dabei konnte bei keinem der mit Sauerstoff durchgeführten Katalysetests Aktivität festgestellt werden. Aufgrund der sehr geringen Umsätze stellt sich zunächst die Frage, ob überhaupt von Katalyse gesprochen werden kann.

Beim Einsatz von Wasserstoffperoxid beobachtete man stets die Bildung von 2-Cyclohexen-1-ol und 2-Cyclohexen-1-on, immer im Verhältnis 1:1.

	1 Tag	2 Tage	3 Tage	5 Tage	1 Woche
[Cu(BBDH)]PF ₆	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
[Cu(BMBDH)]PF ₆	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
[Cu(BBDHp)]PF ₆	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
[Cu(BMBDHp)]PF ₆	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
[Cu(CH ₃ CN) ₄]PF ₆	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
[Cu(CH ₃ CN) ₄]CF ₃ SO ₃	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
CuSO ₄	-	> 0,1 %	> 0,1 %	> 0,1 %	0,1
BBDHp	-	-	-	-	-
NaPF ₆	-	-	-	-	-
Blindtest	-	-	-	-	-

Tabelle 3.5.1.: Ergebnisse der Katalysetests im System Cyclohexen/Wasserstoffperoxid

Dies nahm allerdings Tage in Anspruch und selbst nach einer Woche Reaktionszeit konnten nur Spuren an Produkt nachgewiesen werden, die im Promillebereich lagen.

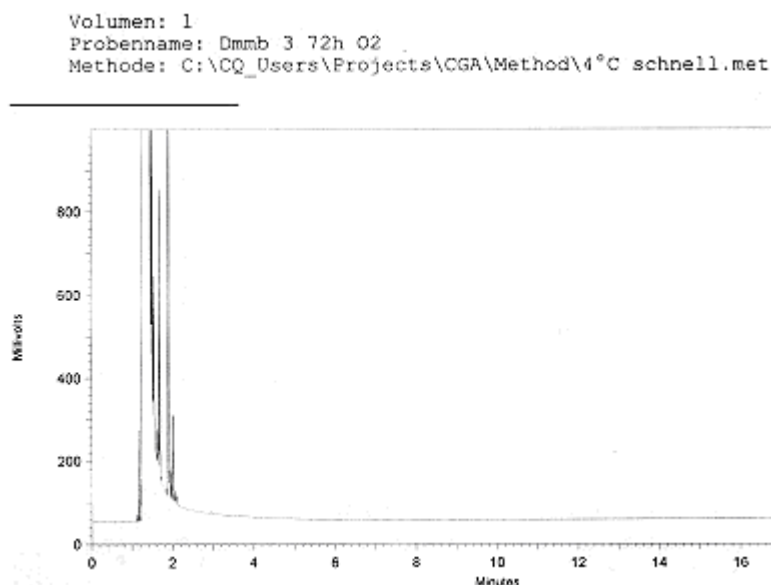


Abbildung 3.5.1.: Gaschromatogramm des Katalysetests ohne Produkte

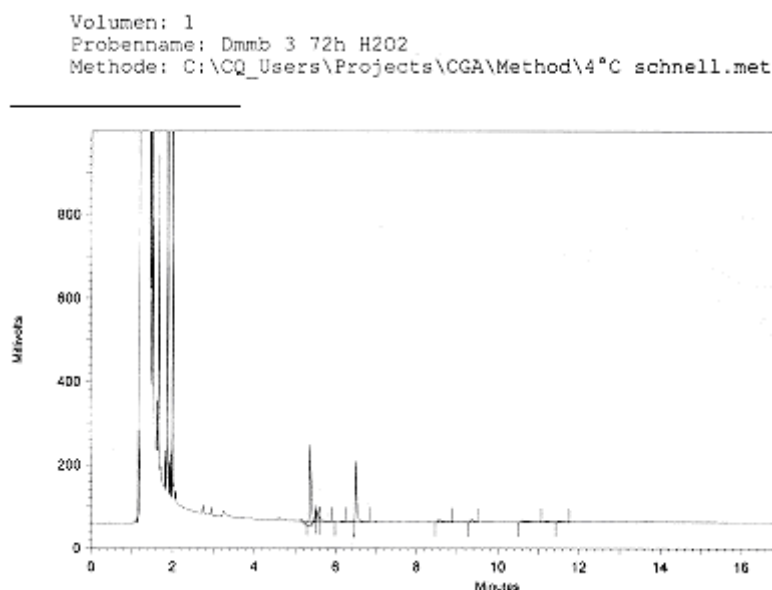


Abbildung 3.5.2.: Gaschromatogramm des Katalysetests mit den Produkten
 2-Cyclohexen-1-on (Retentionszeit 5.40) und 2-Cyclohexen-1-ol (6.54)

Auch die Änderung der Reaktionsbedingungen, wobei die Katalyse bei 60 °C anstatt von Raumtemperatur durchgeführt wurde, zeigte nur eine geringe Beschleunigung der Produktbildung.

Allerdings konnte direkt nach Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Substrat/Katalysatorlösung im Falle der Kupfer(I)-Komplexe der N,S,S,N-Liganden die Bildung farbintensiver Zwischenstufen beobachtet werden, die im Laufe von Minuten zu grünlichen Komplexen zerfielen. Bei den beiden Cu(I)-Komplexen der 1-methyl-benzimidazolhaltigen Liganden [Cu(BMBDH)]PF₆ und [Cu(BMBDHP)]PF₆ verfärbte sich die Lösung zunächst deutlich violett, dann bräunlich, und nach etwa 30 Minuten war die Reaktionsmischung gelbgrün geworden, was sich im Verlauf einer Woche nicht weiter änderte. Im Falle der beiden Cu(I)-Komplexen der 1H-benzimidazolhaltigen Liganden [Cu(BBDH)]PF₆ und [Cu(BBDHP)]PF₆ verfärbte sich die Lösung sofort gelb-grünlich, und blieb dies bis zum Ende des Katalysetests. Weiterhin wurde in allen Fällen im Laufe von Tagen die Bildung eines hellgrünen Niederschlags beobachtet.

Die bei der Extraktion der organischen Produkte übriggebliebene Wasserphase wurde aufgehoben, und mittels der ESI-Massenspektrometrie untersucht. Dabei konnten keinerlei Spuren der Cu-Komplexe mehr nachgewiesen werden, dafür waren eine Menge verschiedener organischer Moleküle zu erkennen.

Es ist davon auszugehen, dass der Zerfall des Cu(I)-Komplexes innerhalb der ersten Stunden vollständig abgeschlossen ist.

Dennoch ist ein langsames, kontinuierliches Entstehen der Produkte 2-Cyclohexen-1-ol und 2-Cyclohexen-1-on zu beobachten, deren Retentionszeiten durch Messung mit den gekauften Reinsubstanzen bestätigt wurden. Die Blindtests mit verschiedenen kupferhaltigen Verbindungen zeigen genau dasselbe Verhalten. Somit ist davon auszugehen, dass Kupfer in jedweder Form für die hier beobachtete, sehr langsame Hydroxylierung von Cyclohexen zu 2-Cyclohexen-1-ol und 2-Cyclohexen-1-on durch Wasserstoffperoxid verantwortlich ist. Man beobachtet keinerlei Bildung von Cyclohexen-1,2-diolen oder von Cyclohexenoxid, die unter Säurekatalyse durch Reaktion von Cyclohexen mit Wasserstoffperoxid in hoher Ausbeute entstehen. Also haben sich die hier verwendeten Cu-Komplexe als katalytisch nicht aktiv erwiesen, zudem sind sie bzw. ihre Folgeprodukte mit Wasserstoffperoxid unter den Reaktionsbedingungen nur kurzlebig.

KAPITEL 4

4.1. Einleitung

Die R₁R₂sebi-Liganden, die bereits im vorhergehenden Kapitel zum Studium von Modellsystemen für Kupferproteine zum Einsatz kamen, wurden auch bezüglich ihrer Möglichkeiten zur Bildung von Komplexen mit Silber(I) als Zentralatom untersucht. Zunächst ging es hierbei darum, unempfindliche Vergleichsverbindungen zu den schwierig zu handhabenden Kupfer(I)-Komplexen zu erhalten. Doch eignen sich derartige Münzmetall-Selen-Komplexe auch als Zwischenstufen für die Synthese von Halbleitern der Zusammensetzung (Cu,Ag)₂(Ga,In)Se₂.

Die Herstellung des kupferhaltigen Halbleitermaterials wäre aufgrund der hohen Empfindlichkeit der als Zwischenstufen Cu(I)(R₁R₂sebi)-Komplexe sehr schwierig. Die Silberanaloga sind praktisch inert, nur bei längerem Stehen im Licht zerfallen sie im Laufe von Wochen allmählich zu tiefschwarzen, unlöslichen Verbindungen.

Für die Herstellung eines Präkursorkomplexes für das Halbleitermaterial ist es nun noch notwendig, eines der beiden Elemente der 3. Hauptgruppe Gallium oder Indium an den Ag(I)-Komplex zu koordinieren. Dies kann z.B. durch Reaktion des Trimethylderivats mit dem recht aciden Wasserstoffs des 1*H*-Benzimidazolrests erreicht werden. Für diese Art der Reaktion können nur die Silberkomplexe der Selenoether-1*H*-1*H*-Benzimidazoliganden verwendet werden.

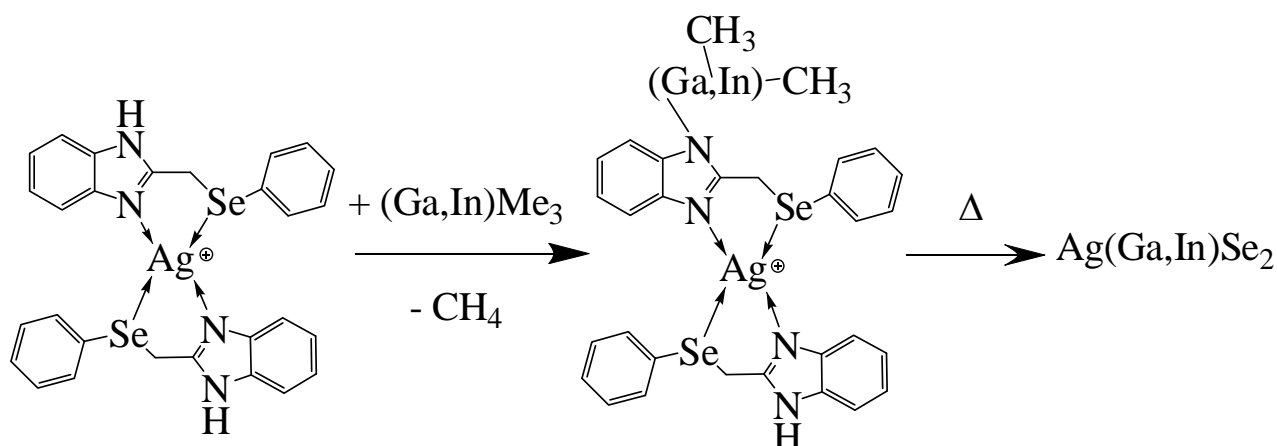


Abbildung 4.1.1.: Schema zur Darstellung eines Ag(I),(Ga(III),In(III))-Präkursorkomplexes sowie Darstellung eines Ag(Ga,In)Se₂-Halbleiters daraus durch Pyrolyse

Der gebildete Ag(I),(Ga(III),In(III))-Komplex kann nun durch Erhitzen im Schutzgasstrom oder im Vakuum zum entsprechenden Halbleiter pyrolysiert werden. Dabei gehen die nichtflüchtigen Elemente aufgrund ihrer räumlichen Nähe nach und nach starke Bindungen untereinander ein, während die organischen Reste flüchtige Verbindungen bilden, und somit wegdiffundieren können. Aufgrund der niedrigen Pyrolysetemperaturen (die Ag(I)(R_1R_2Sbi)-Komplexe zerfallen bereits bei etwa 130 °C innerhalb von Sekunden !) vermeidet man die Zersetzung der organischen Reste, und damit eine Verunreinigung des Halbleiters durch Kohlenstoff und Stickstoff. Weiterhin erhält man so eine annähernd ideale Verteilung der Elemente im Kristallgitter des Halbleiters, ohne diesen dabei schmelzen zu müssen, da diese bereits in der Struktur des Ag(I)(Ga(III), In(III)Se₂-Präcursor-Komplexes vorgegeben ist. Der Halbleiter fällt bei dieser Synthesemethode durch vorsichtige Pyrolyse in Form von Nanopartikeln mit definierter Größe an.

Dasselbe Verfahren müsste sich prinzipiell auch zur Herstellung des Cu(Ga,In)Se₂-Halbleiters anwenden lassen, man müsste lediglich von Anfang an unter striktem Sauerstoff- und Wasserausschluss arbeiten.

Sowohl CuGaSe₂ als auch AgGaSe₂ kommen beide als halbleitende, optisch nichtlineare Materialien („optisch parametrischer Oszillator“) zum Einsatz. Man kann mit ihnen Laserstrahlung erzeugen, die außerhalb der Wellenlänge verfügbarer aktiver Lasermedien liegt.^[16] Cu(Ga,In)Se₂ wird auch zur Herstellung sehr dünner CIGSSe-Solarzellen verwendet.^[56]

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der erste Schritt, die Synthese und Charakterisierung der Silber(I)-Komplexe, sowie eine vorläufige Untersuchung ihrer Tauglichkeit für die weitere Umsetzung durchgeführt. Alles weitere erfolgte im Rahmen einer Kooperation mit Dr. V. K. Jain am BARC (Bhabha Atomic Research Center) in Trombay, Mumbai (Bombay), Indien.

4.2. Komplexe der Liganden L1-L6 mit Silber in der Oxidationsstufe (+I)

Die Silber(I)komplexe wurden durch Vereinigen äquimolarer Mengen der beiden Edukte Silber(I)tetrafluoroborat und dem entsprechenden Selenoether-1*H*-benzimidazolliganden in getrocknetem Acetonitril unter Schutzgas dargestellt, und durch Ausfällen des Komplexes mit trockenem Hexan gereinigt.

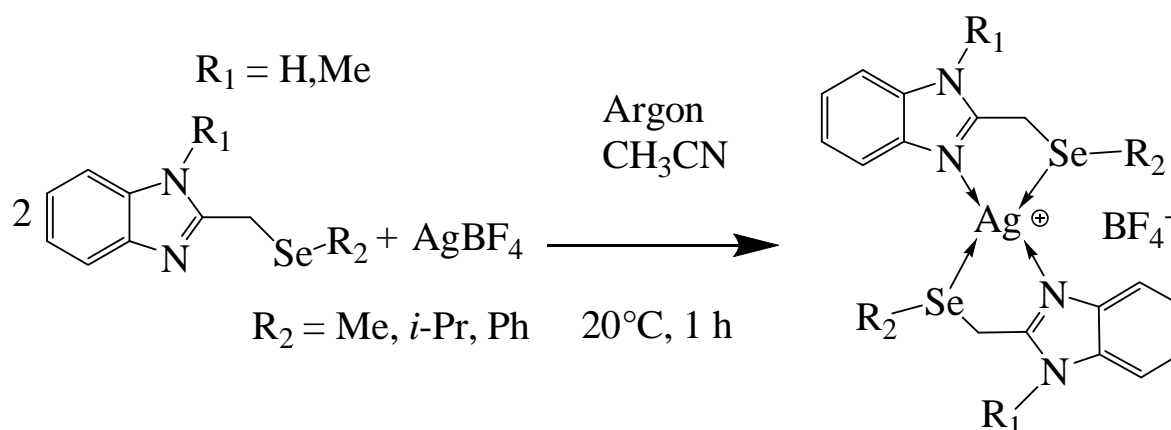


Abbildung 4.2.1.: Darstellung der $[\text{Ag}(\text{R}_1\text{R}_2\text{sebi})_2]\text{BF}_4$ -Komplexe

Die Ag(I)-Komplexe sind etwas lichtempfindlich, daher wurde unter Lichtausschluss gearbeitet. Im Falle des 2-Methylselenomethyl-1*H*-benzimidazols (msebi) erhielt man einen schwerlöslichen, farblosen Niederschlag, während alle anderen Silber(I)-Komplexe in Acetonitril leichtlöslich sind. Folgende Komplexe wurden dargestellt.

Verbindung	Abkürzung	Nummer
$[\text{Ag}_2(2\text{-Methylselenomethyl-1}H\text{-benzimidazol})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$	$\{[\text{Ag}(\text{msebi})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4\}_2$	K11
$[\text{Ag}[1\text{-Methyl-2-methylselenomethyl-1}H\text{-benzimidazol})_2]\text{BF}_4$	$[\text{Ag}(\text{mmsebi})_2]\text{BF}_4$	K12
$[\text{Ag}(2\text{-Phenylselenomethyl-1}H\text{-benzimidazol})_2]\text{BF}_4$	$[\text{Ag}(\text{psebi})_2]\text{BF}_4$	K13
$[\text{Ag}(1\text{-Methyl-2-phenylselenomethyl-1}H\text{-benzimidazol})_2]\text{BF}_4$	$[\text{Ag}(\text{mpsebi})_2]\text{BF}_4$	K14
$[\text{Ag}(2\text{-Isopropylselenomethyl-1}H\text{-benzimidazol})_2]\text{BF}_4$	$[\text{Ag}(\text{iprsebi})_2]\text{BF}_4$	K15
$[\text{Ag}(1\text{-Methyl-2-isopropylselenomethyl-1}H\text{-benzimidazol})_2]\text{BF}_4$	$[\text{Ag}(\text{miprsebi})_2]\text{BF}_4$	K16

Tabelle 4.2.1.: Übersicht über die dargestellten Silber(I)-Komplexe **K11-K16** der Liganden

L1-L6

Von dem Komplex **K13** konnten durch Verdunstung des Lösungsmittels im Dunkeln Einkristalle erhalten werden, die strukturell charakterisiert wurden.

Dasselbe gelang beim Komplex **K14** erst nach einem Anionenaustausch des Tetrafluoroborats gegen Tetraphenylborat.

Der Komplex **K11** konnte aus einer Mischung von Wasser, Acetonitril und Methanol umkristallisiert werden, und man erhielt ebenfalls Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten.

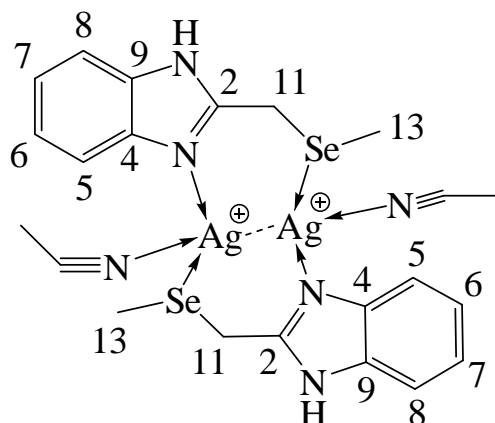
Da Silber(D)ionen als d¹⁰-System diamagnetisch sind, konnten die Komplexe **K11-K16** mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden, ohne dabei die bei den Kupfer(I)-Komplexe auftretenden Probleme durch Oxidation und Bildung paramagnetischer Spezies vorzufinden.

Dabei wurden Spektren der ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-Kerne aufgenommen.

Dabei konnten ¹H, ⁷⁷Se- und ¹³C, ⁷⁷Se-kopplungen wie bei den freien Liganden auch beobachtet werden. Dabei beobachtet man in den ⁷⁷Se-NMR-Spektren eine Verschiebung des Signals zu höherem Feld.

Die Komplexe **K11-K16** wurden auch auf ihr elektrochemisches Verhalten hin untersucht, dabei zeigten weder eine Oxidation zu Ag(II), noch eine reversible Reduktion. Es wurde lediglich die Abscheidung von Silber auf der Elektrode im kathodischen Bereich, und die Zersetzung des Liganden im anodischen Bereich beobachtet.

Thermisch zerfallen die Komplexe **K11-K16** alle bei etwa 130°C innerhalb von Sekunden, es bleibt eine schwarze, unlösliche Substanz zurück. Bei dieser Substanz dürfte es sich um ein Silberselenid handeln, da es in sämtlichen getesteten organischen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol, Dichlormethan, Acetonitril, Dimethylformamid, Kohlenstoffdisulfid, Methanol, Ethanol, Chloroform, Tetrahydrofuran) sowie in Salzsäure und konz. Natronlauge unlöslich ist. Nur bei Verwendung von konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid, oder von konz. Salpetersäure löst sich die Substanz unter Reaktion.

4.2.1. Der Ag(I)-Komplex [Ag₂(msebi)₂(CH₃CN)₂]**K11**Abbildung 4.2.1.1: Das Komplexion [Ag(msebi)(CH₃CN)]₂²⁺ **K11**

Im ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-Experiment beobachtet man die bei einer Koordination an ein Metallzentrum auftretenden Verschiebungen der Atome H11 und H13 bzw. C11 und C13. Diese sind stärker tieffeldverschoben als im Falle des Cu(I)-Komplexes **K1**.

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	-CH11 ₂ -Se	-Se-CH13 ₃
msebi	7.55-7.45 m		7.25-7.15 m		-	3.93 s ; 6.9	2.04 s ; 6.9
K11	7.58-7.52 m		7.25-7.22 m		-	4.14 s ; 6.9	2.21 s ; 6.9

Tabelle 4.2.1.1: ¹H-NMR-Daten des freien Liganden **L1** sowie seines Silber(I)-Komplexes **K11** (in CD₃CN)

Zusätzlich sieht man im ¹H-NMR-Spektrum, aufgenommen in CD₃NO₂, noch ein Signal ohne Selensatelliten bei δ = 2.01 ppm, das im Integral 6 Wasserstoffatomen pro Molekül entspricht. Es handelt sich um die beiden an die Silberzentren koordinierten Acetonitrilliganden.

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-C} [Hz]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C11	-Se-C13H ₃
msebi	154.6	139.3	139.3	123.2	123.2	115.7	115.7	19.7 ; 30	4.8 ; 30
K11	154.0	138.8	138.8	123.1	123.1	117.5	117.5	23.4 ; 30	9.6 ; 30

Tabelle 4.2.1.2: ¹³C-NMR-Daten des freien Liganden **L1** sowie seines Silber(I)-Komplexes **K11** (in CD₃CN)

Verbindung	$\delta(\text{Se})$ [ppm]
msebi	155.0
K11	136.0

Tabelle 4.2.1.3: ^{77}Se -NMR-Daten des freien Liganden **L1** sowie seines Silber(I)-Komplexes **K11** (in CD_3CN)

Der Komplex **K11** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dabei ergab sich folgendes Bild.

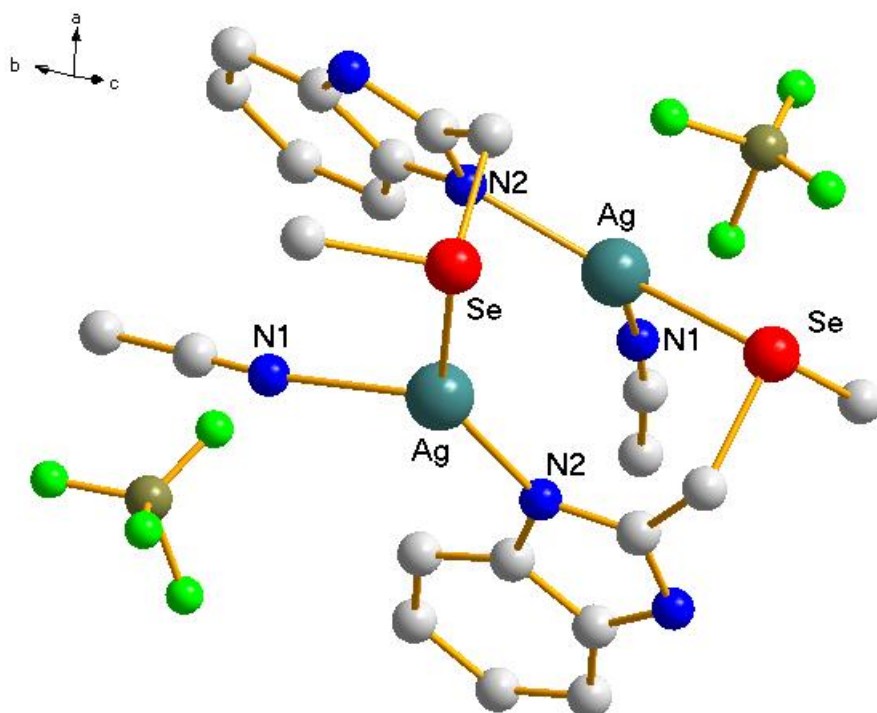


Abbildung 4.2.1.2.: Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{I})(2\text{-Methylselenomethyl})\text{-}1\text{H}\text{-benzimidazol}](\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)_2$

Die Raumgruppe ist $P1\ 2_1/n$ im monoklinen System, die Struktur hat einen R1-Wert von 0.058 und einen wR2 von 0.159.

Es liegen definierte $[\text{Ag}(2\text{-Methylselenomethyl})\text{-}1\text{H}\text{-benzimidazol}(\text{CH}_3\text{CN})]_2^{2+}$ Dimere vor, die allem Anschein nach aus zwei über eine $d^{10}\text{-}d^{10}$ -Wechselwirkung miteinander verbundenen $[\text{Ag}(2\text{-Methylselenomethyl})\text{-}1\text{H}\text{-benzimidazol}(\text{CH}_3\text{CN})]$ -Monomeren aufgebaut sind. Im Dimer überdecken sich die Acetonitrilliganden und der Benzimidazolrest des 2-Methylselenomethyl-1H-benzimidazols, wobei die Atome jedes Monomers in jeweils einer Ebene liegen.

Die primäre, trigonal pyramidale Koordinationssphäre um die Silber(I)-Zentren besteht aus dem Stickstoff- und Selendonator eines 2-Methylselenomethyl-1*H*-benzimidazoliganden und dem Stickstoff eines Acetonitrilliganden. Als Spitze dient das jeweils andere Ag(I)-Zentrum. Der Torsionswinkel von zwischen den beiden Selendonoren entlang der Ag-Ag-Achse ist 79.37(1)°. (Weitere Daten siehe Kapitel 4.3.)

Die einzelnen Dimere sind über Wasserstoffbrücken der NH-Gruppen der 1*H*-Benzimidazolreste und die BF₄⁻ Anionen intermolekular miteinander verknüpft.

Die Wasserstoffbrücken haben eine Länge von 2.825(1) Å mit einem N-H-F-winkel von 155.07(2)°.

4.2.2. Der Ag(I)-Komplex [Ag(mmsebi)₂]BF₄

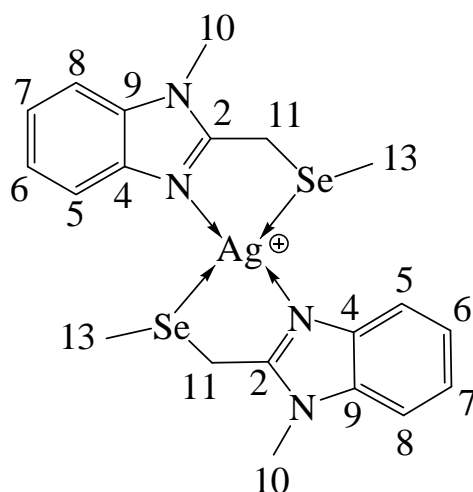


Abbildung 4.2.2.1: Das Komplexion [Ag(mmsebi)₂]⁺ **K12**

Im ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-Experiment beobachtet man die bei einer Koordination an ein Metallzentrum auftretenden Verschiebungen der Atome H11 und H13 bzw. C11 und C13. Diese sind stärker tieffeldverschoben als im Falle des analogen Cu(I)-Komplexes **K2**.

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]						
	H5	H8	H6	H7	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se	-Se-CH13 ₃
mmsebi	7.55 d	7.37 d	7.29-7.14 m		3.72 s	3.93 s ; 6.9	2.02 s ; 6.9
Ag(mmsebi) ₂ PF ₆	7.6 -7.4 m		7.35-7.20 m		3.82 s	4.20 s ; 6.9	2.30 s ; 6.9

Tabelle 4.2.2.1: ¹H-NMR-Daten des freien Liganden **L2** sowie seines Silber(I)-Komplexes **K12** (in CD₃CN)

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]									
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11	-Se-C13H ₃
mmsebi	153.5	143.3	137.4	123.2	122.7	119.8	110.5	30,4	18.6 ; 30	4.7 ; 30
Ag(mmsebi) ₂ PF ₆	154.0	141.3	136.8	125.2	124.6	119.2	112.0	31.9	22,1 ; 30	10.0 ; 30

Tabelle 4.2.2.2: ¹³C-NMR-Daten des freien Liganden **L2** sowie seines Silber(I)-Komplexes **K12** (in CD₃CN)

Verbindung	$\delta(\text{Se})$ [ppm]
mmsebi	135.0
K12	113.0

Tabelle 4.2.2.3: ⁷⁷Se-NMR-Daten des freien Liganden **L2** sowie seines Silber(I)-Komplexes **K12** (in CD₃CN)

4.2.3. Die Ag(I)-Komplexe [Ag(psebi)₂]BF₄ und [Ag(mpsebi)₂]BF₄

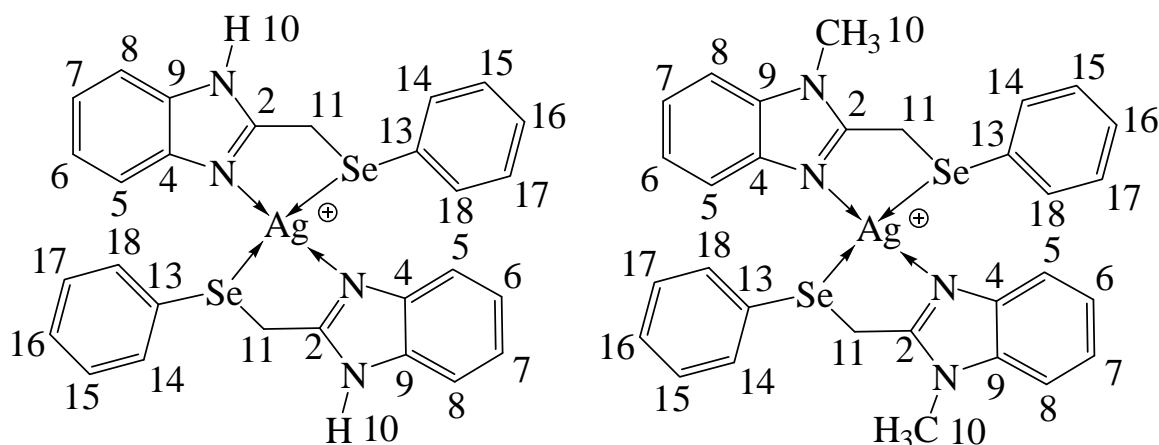


Abbildung 4.2.3.1: Komplexionen [Ag(psebi)]⁺ **K13** (links) und [Ag(mpsebi)]⁺ **K14** (rechts)

Im ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-Experiment beobachtet man die bei einer Koordination an ein Metallzentrum auftretenden Verschiebungen der Atome H11 und H13 bzw. C11 und C13. Diese sind stärker tieffeldverschoben als im Falle der analogen Cu(I)-komplexe **K3** und **K4**.

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se
L3	7.58-7.50 m		7.19-7.15 m		-	-	4.31 s ; 6.9
K13	7.6-7.5 m		7.32-7.28 m		7.85 s	-	4.43 s ; 6.9
L4	7.58-7.52 m		7.20-7.15 m		-	3.69 s	4.38 s ; 6.9
K14	7.6-7.48 m		7.30-7.27 m		-	3.65 s	4.43 s ; 6.9

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]				
	PhH14	PhH18	PhH15	PhH16	PhH17
L3	7.50-7.46 m		7.28-7.22 m		
K13	7.6-7.5 m		7.36-7.32 m		
L4	7.51-7.44 m		7.30-7.25 m		
K14	7.52-7.48 m		7.39-7.34 m		

Tabelle 4.2.3.1: ¹H-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L3** und **L4** sowie ihrer Silber(I)-Komplexe **K13** und **K14** (in CD₃CN)

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11
L3	153.8	143.3	143.3	122.9	122.9	115.7	115.7	-	24.0 ; 30
K13	153.4	132.5	130.3	129.5	129.1	124.4	118.6	-	25.9 ; 30
L4	153.5	143.5	136.5	123.0	122.5	118.0	110.0	30.2	22.4 ; 30
K14	153.3	140.3	130.0	127.3	124.5	118.6	111.5	31.1	25.2 ; 30

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]					
	PhC13	PhC14	PhC18	PhC15	PhC17	PhC16
L3	153.1	133.7	133.7	130.1	130.1	128.3
K13	182.7	133.9	133.9	130.1	130.1	127.7
L4	134.0	129.2	129.2	129.1	129.1	127.5
K14	183.3	134.6	134.6	130.7	130.7	124.2

Tabelle 4.2.3.2: ¹³C-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L3** und **L4** sowie ihrer Silber(I)-Komplexe **K13** und **K14** (in CD₃CN)

Verbindung	$\delta(\text{Se})$ [ppm]
psebi	351.7
K13	330.1
mpsebi	340.3
K14	328.1

Tabelle 4.2.3.3: ⁷⁷Se-NMR-Daten der freien Liganden **L3** und **L4** sowie ihrer Silber(I)-Komplexe **K13** und **K14** (in CD₃CN)

Der Komplex **K13** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dabei ergab sich folgendes Bild.

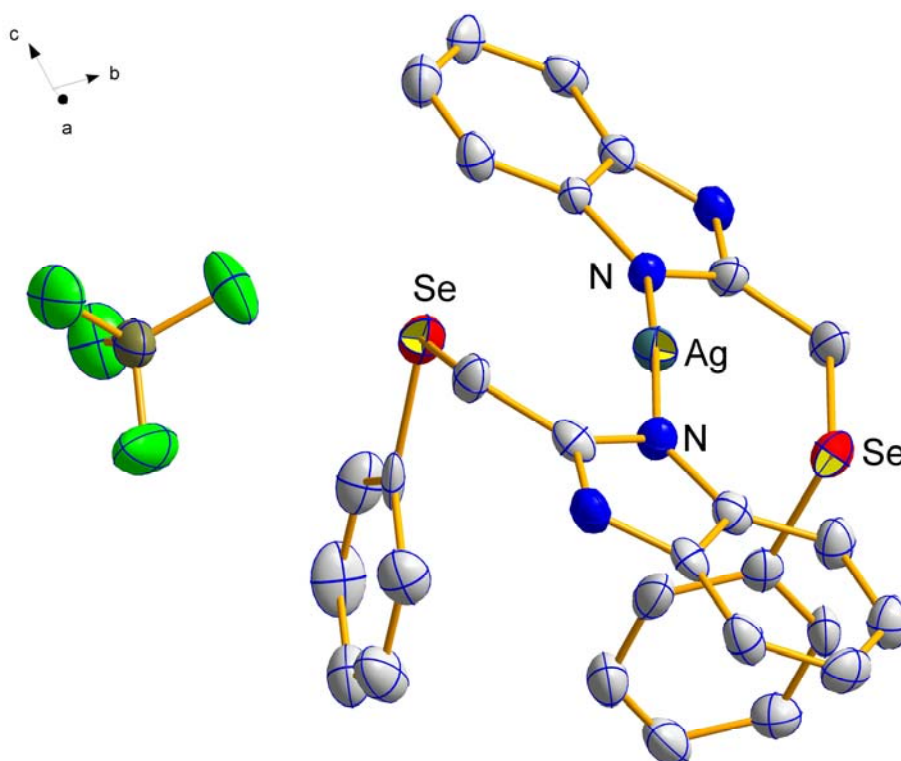


Abbildung 4.2.3.2.: Kristallstruktur von $[Ag(I)(2\text{-Phenylselenomethyl})\text{-}1H\text{-benzimidazol}]_2]BF_4$

Die Raumgruppe ist $P1_2$ im triklinen System, die Struktur hat einen R1-Wert von 0.051 und einen wR2 von 0.132.

Man sieht definierte $[Ag(I)(2\text{-Phenylselenomethyl})\text{-}1H\text{-benzimidazol}]^+$ -Kationen, als Gegenion dient ein BF_4^- -Anion. Das Ag(I)-Zentrum ist annähernd quadratisch planar von jeweils zwei Selen- und zwei Stickstoffdonoren umgeben. Es sind keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall vorhanden. (Weitere Daten siehe Kapitel 4.3.)

Die einzelnen Einheiten sind über Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen der Benzimidazolreste und den BF_4^- Anionen intermolekular miteinander verknüpft. Die Wasserstoffbrücken haben eine Länge von 2.881(1) Å mit einem N-H-F-winkel von 129.09(4)°.

Der Komplex **K14** kristallisiert in Form von dünnen Nadelbüscheln, die sich nicht zur Röntgenstrukturanalyse eignen. Nach Austausch des Tetrafluoroborats gegen das

Tetraphenylboratanionen wurden blockförmige Kristalle erhalten, die strukturell charakterisiert werden konnten. Dabei ergab sich folgendes Bild.

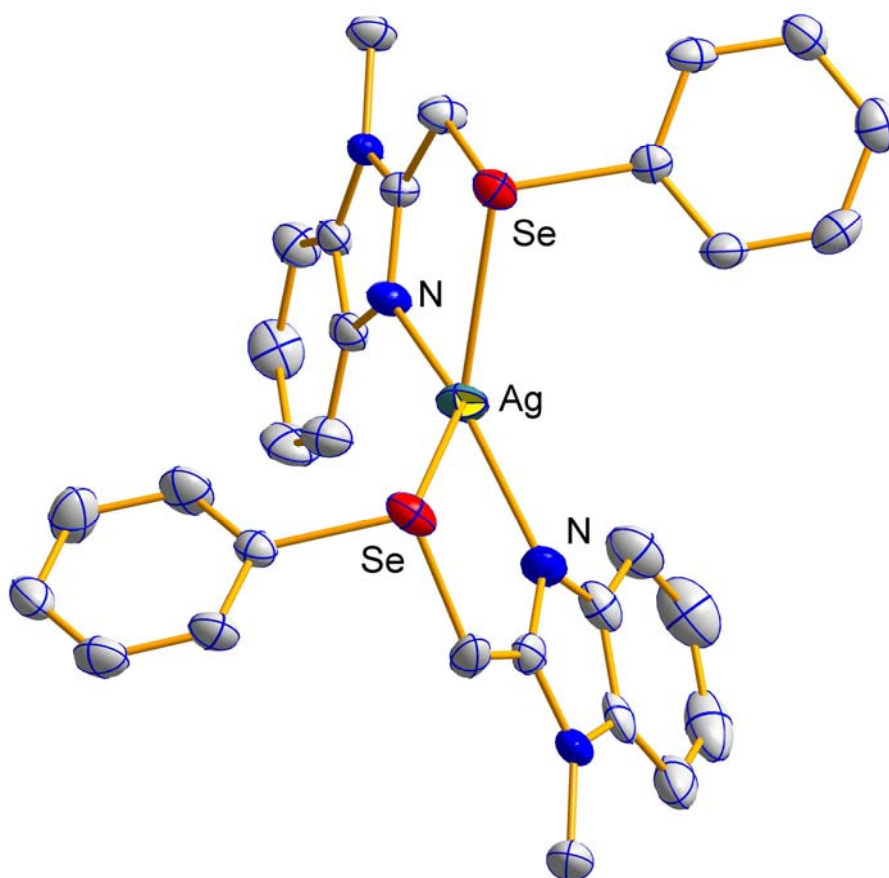


Abbildung 4.2.3.2.: Kristallstruktur von $[Ag(I)(1\text{-Methyl-2-Phenylselenomethyl-}1H\text{-benzimidazol})_2]^+$ (das Anion BPh_4^- wurde weggelassen)

Die Raumgruppe ist $P-1\ 21/c\ 1\ (14)$ im monoklinen System, die Struktur hat einen $R1$ -Wert von 0.0376 und einen $wR2$ von 0.0761.

Man sieht definierte $[Ag(I)(2\text{-Phenylselenomethyl-1-methyl-}1H\text{-benzimidazol})]^+$ -kationen, umgeben von BPh_4^- -Anionen. Es gibt trotz der vielen aromatischen Systeme keine π -Stapel-Wechselwirkungen.

Das $Ag(I)$ -Zentrum ist von jeweils zwei Selen- und zwei Stickstoffdonoren in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben, ähnlich wie im Falle der Kupfer(I)-Komplexe mit denselben Liganden. Es sind keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall vorhanden. Hier können keine Wasserstoffbrücken auftreten.

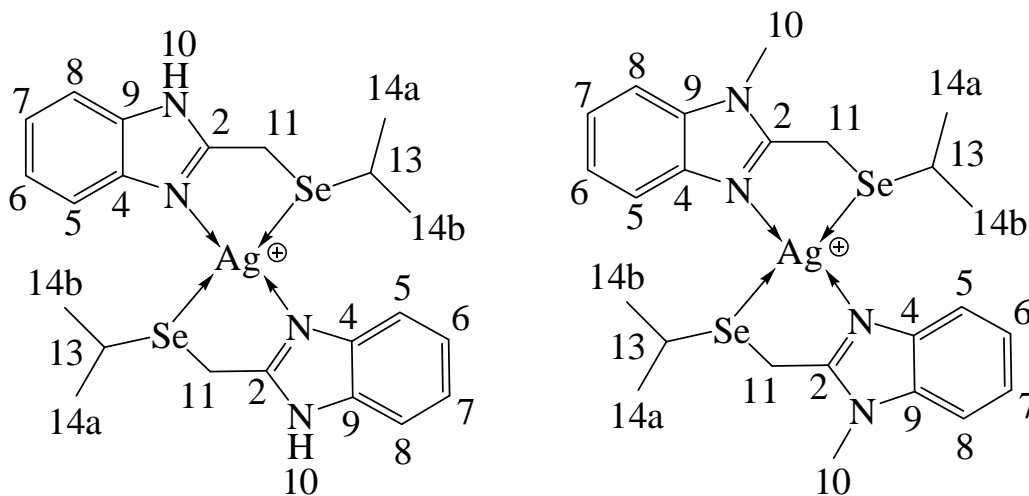
4.2.4. Die Ag(I)-Komplexe [Ag(iprsebi)₂]⁺BF₄⁻ und [Ag(miprsebi)₂]⁺BF₄⁻

Abbildung 4.2.4.1: Die Komplexionen [Ag(iprsebi)₂]⁺ **K15**(links) und [Ag(miprsebi)₂]⁺ **K16**(rechts)

Im ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-Experiment beobachtet man die bei einer Koordination an ein Metallzentrum auftretenden Verschiebungen der Atome H11 und H13 bzw. C11 und C13. Diese sind stärker tieffeldverschoben als im Falle des analogen Cu(I)-Komplexes **K5** und **K6**.

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se
L5	7.58-7.49 m		7.25-7.15 m		-	-	4.01 s ; 6.9
K15	7.62-7.5 m		7.39-7.25 m		-	-	4.22 s ; 6.9
L6	7.57 d	7.36 d	7.26-7.13 m		-	3.73 s	4.03 s ; 6.9
K16	7.6-7.4 m		7.39-7.23 m		-	3.83 s	4.21 s ; 6.9

Verbindung	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]	
	-Se-CH13-	Se-CH-(CH14 ₃) ₂
L5	3.22 hp ; 6.9	1.38 d ; 6.9
K15	3.47 hp ; 6.9	1.45 d ; 6.9
L6	3.17 hp ; 6.9	1.36 d ; 6.9
K16	3.53 hp ; 6.9	1.45 d ; 6.9

Tabelle 4.2.4.1: ¹H-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L5** und **L6** sowie ihrer Silber(I)-Komplexe **K15** und **K16** (in CD₃CN)

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11
L5	154.1	140	140	122.6	122.6	115.3	115.3	-	30.7 ; 30
K15	156.0	136.2	136.2	126.7	126.7	120.2	120.2	-	34.2 ; 30
L6	153.8	143.6	137.0	123.1	122.4	119.3	110.7	30.7	24.6 ; 30
K16	153.3	140.3	130.0	127.3	124.5	118.6	111.5	31.1	25.2 ; 30

Verbindung	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]	
	-Se-C13H-	-Se-CH-(C14H ₃) ₂
L5	24.2 ; 30	18.2 ; 30
K15	26.1 ; 30	23.6 ; 30
L6	30.6 ; 30	17.0 ; 30
K16	24.8 ; 30	21.0 ; 30

Tabelle 4.2.4.2: ¹³C-NMR-Daten der beiden freien Liganden **L5** und **L6** sowie ihrer Silber(I)-Komplexe **K15** und **K16** (in CD₃CN)

Verbindung	$\delta(\text{Se})$ [ppm]
iprsebi	357.7
K13	310.0
miprsebi	340.0
K14	284.0

Tabelle 4.2.4.3: ⁷⁷Se-NMR-Daten der freien Liganden **L3** und **L4** sowie ihrer Silber(I)-Komplexe **K13** und **K14** (in CD₃CN)

Der Komplex **K15** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Die Raumgruppe ist $C_1 2/c_1$ im monoklinen System, die Struktur hat einen R1-Wert von 0.0741 und einen wR2 von 0.1902.

Man sieht definierte [Ag(I)(2-Isopropylselenomethyl)-1H-benzimidazol]⁺-Kationen, als Gegenion dient ein BF₄⁻-Anion. Das Ag(I)-Zentrum ist tetraedrisch von jeweils zwei Selen- und zwei Stickstoffdonoren umgeben. Es sind keine Lösungsmittelmoleküle im Kristall vorhanden.

Die einzelnen Einheiten sind über Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen der Benzimidazolreste und den BF₄⁻ Anionen intermolekular miteinander verknüpft. Die Wasserstoffbrücken haben eine Länge von 2.733(1) Å mit einem N-H-F-Winkel von 168.77(1)°.

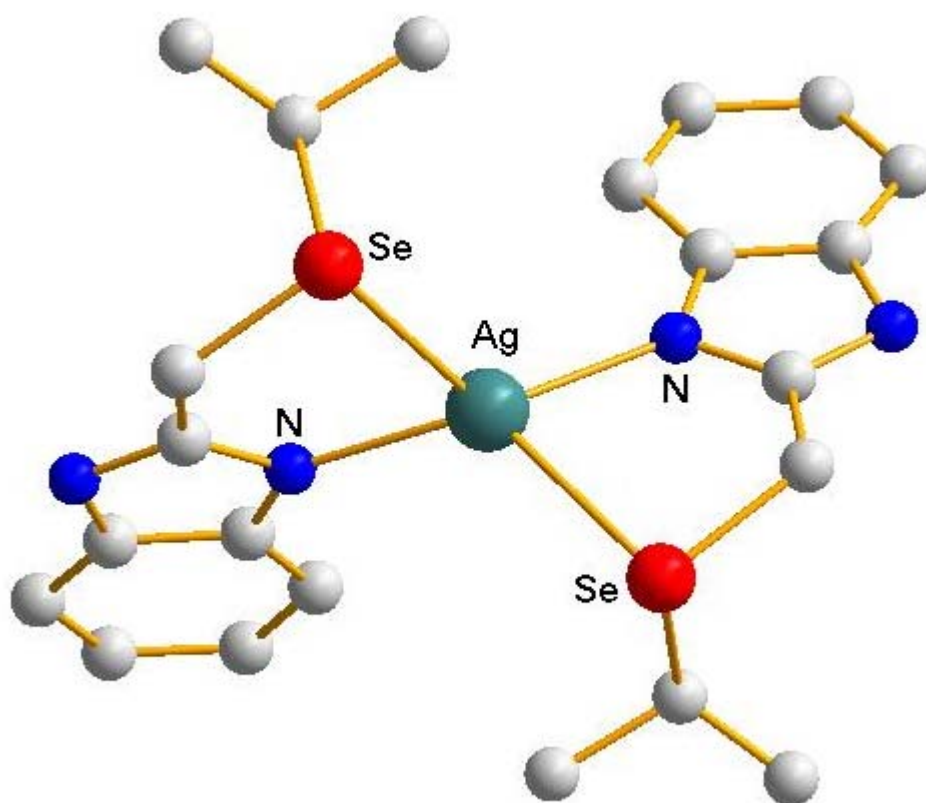


Abbildung 4.2.3.2.: Kristallstruktur von $[Ag(I)(2\text{-Isopropylselenomethyl})\text{-}1H\text{-benzimidazol}]_2]BF_4$

4.3. Struktureller Vergleich der Ag(I)-Komplexe **K11**, **K13**, **K14** und **K15** mit ihren Cu(I)-Analoga **K3**, **K4** und **K5**

Die dargestellten Silber(I)-Komplexe eignen sich gut als oxidationsunempfindliche Referenzsubstanzen für die oxidationsempfindlichen, und damit nur schwer zugänglichen Cu(I)-Komplexe.

Es konnten insgesamt 4 der 6 Ag(I)-Komplexe strukturell charakterisiert werden, während dies nur bei 2 der Kupfer(I)-Komplexe gelang.

In allen Fällen sind die Silberzentren in den Komplexen **K11**, **K13**, **K14** und **K15** verzerrt tetraedrisch umgeben, dasselbe gilt für die Kupferzentren in **K3**, **K4** und **K5**.

Der Silber(I)-Komplex **K11** mit dem Liganden **L1** hat mit seinem Ag₂²⁺-Zentrum unter den hier charakterisierten Kupferkomplexen kein Gegenstück. Rajasekharan et. al konnten aus den Edukten Silbernitrat bzw. Silberperchlorat mit dem Liganden 2-(2-aminoethyl)pyridin die beiden trigonal koordinierten Ag(I)-Komplexe [Ag₂(2-aep)₂](NO₃)₂, **AP1**, und [Ag₂(2-aep)₂](ClO₄)₂, **AP2** strukturell charakterisieren.^[59]

	Ag-N(bi)	Ag-N(CH ₃ CN)	Ag-Se	Ag-Ag
K11	2.180(1), 2.188(1)	2.355(1), 2.342(1)	2.568(1), 2.572(1)	3.156(1)
	Ag-N(Pyridin)	Ag-N(NH ₂ -R)		Ag-Ag
AP1	2.175(2)	2.167(2)		3.116(1)
AP2	2.146(2)	2.150(2)		3.092(1)

Tabelle 4.3.1.: Ausgewählte Abstände des Silber-Zweikern-Komplexes **K11** und der beiden Komplexe **AP1** und **AP2** (in Å)

	N-Ag-N	Se-Ag-Ag	Se-Ag-N(CH ₃ CN)	Se-Ag-N(bi)
K11	112.91(1), 112.69(1)	94.32(1), 92.15(1)	103.27(1), 106.06(1)	140.32(1), 143.31(1)
	N-Ag-N			
AP1	167.92(6)			
AP2	171.48(6)			

Tabelle 4.3.2.: Ausgewählte Winkel des Silber-Zweikern-Komplexes **K11** und der beiden Komplexe **AP1** und **AP2** (in °)

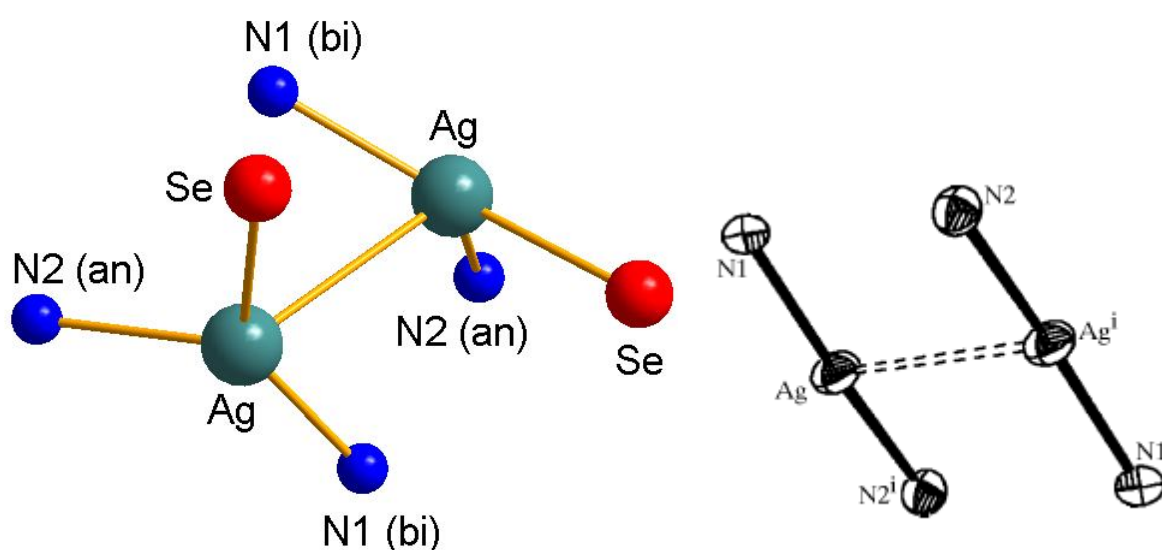


Abbildung 4.3.1.: Koordinationspolyeder um den Ag(I)-Komplex **K11** (N1 für Amin im aromatischen System, N2 für Nitril) und den Ag(I)-Komplex **AP1** (N1 für Amin im aromatischen System, N2 für primäres Amin)

Der Ag-Ag-Bindungsabstand ist in allen drei Fällen vergleichbar lang, ebenso der Abstand zwischen Ag(I) und dem Stickstoffdonor des tertiärenamins.

Aufgrund der verschiedenen Koordinationsgeometrien am Silberzentrum ergeben sich grundverschiedene Winkel der verschiedenen Donoratome am Silber.

Der Silber(I)-Komplex **K13** ähnelt weitgehend dem Kupfer(I)-Komplex **K3**. Im Falle von **K3** wurde als Besonderheit die Deprotonierung der Hälfte aller [Cu(psebi)₂]⁺-Fragmente beobachtet, so dass man pro Elementarzelle ein positiv geladenes [Cu(psebi)₂]⁺-Fragment, ein neutrales deprotoniertes [(psebi)Cu(psebi-deprot.)] und ein PF₆⁻-Anion vorliegen hat. Zudem gehen die Fragmente untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ein, so dass die Unterschiede zwischen dem positiv geladenen und dem neutralen deprotoniertem Kupferfragment verschwinden. Die beiden Selenatome liegen mit 3.624(1) Å so nahe beieinander, dass von einer Selen-Selen-Wechselwirkung gesprochen werden kann.^[58]

	Ag-N	Ag-Se
K13	2.259(1)	2.924(1), 3.041(1)
	Cu-N	Cu-Se
K3	1.970(1)	2.868(1)

Tabelle 4.3.3.: Ausgewählte Abstände des Ag(I)-Komplexes **K13** und des Cu(I)-Komplexes **K3** (in Å)

	N-Ag-N	Se-Ag-Se	N-Ag-Se
K13	174.86(2)	151.94(1)	103.58(2), 101.98(2), 75.22(2), 76.66(1)
	N-Cu-N	Se-Cu-Se	N-Cu-Se
K3	157.00(1)	78.36(1)	82.16(1), 116.45(1)

Tabelle 4.3.4.: Ausgewählte Winkel des Ag(I)-Komplexes **K13** und des Cu(I)-Komplexes **K3** (in °)

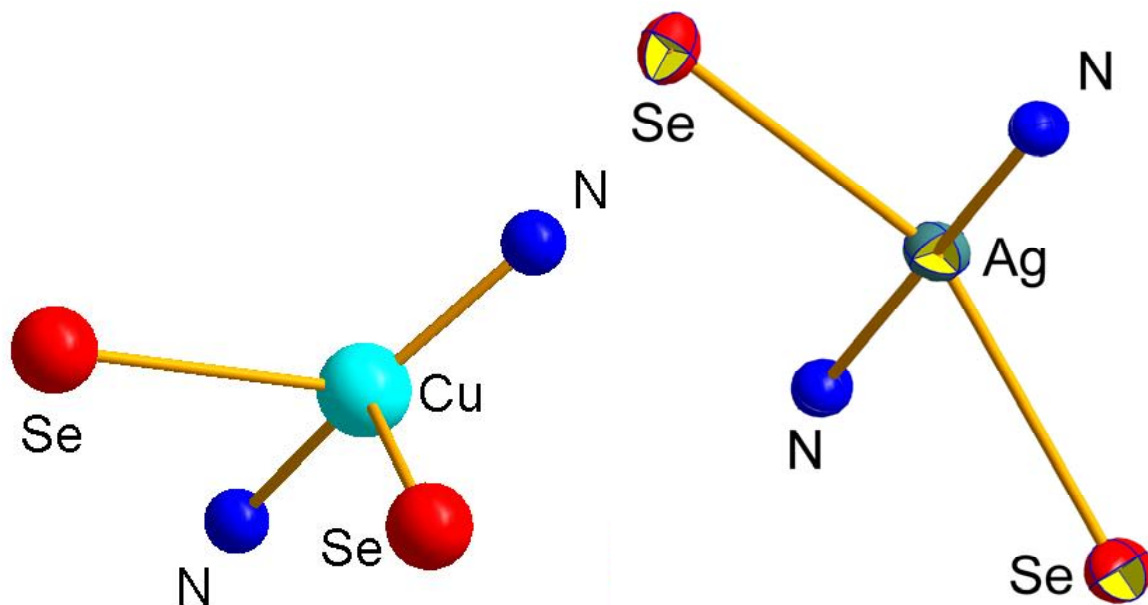


Abbildung 4.3.2.: Koordinationspolyeder um den Cu(I)-Komplex **K3** und sein Ag(I)-Analogon **K13**

Die M-Se-Abstände sind mit nur durchschnittlich 0.12 Å Unterschied in weit stärkerem Maße verkürzt als es der Unterschied in den Van-der-Vaals-Radien (Cu: 1.40 Å, Ag: 1.72 Å, Unterschied damit 0.32 Å^[58]) erklären kann. Dies entspricht Pearsons HSAB-Konzept („Hard and Soft Acids and Bases“), laut dem die weiche Base Selen eine stärkere Wechselwirkung mit der ebenfalls weicheren Base Silber(I) verbindet.^[59] Der Abstand M-N hingegen entspricht mit 0.29 in etwa der Differenz der van-der-Waals-Radien.

Der Silber(I)-Komplex **K14** stellt ein Analogon zu dem von J. Heck strukturell charakterisierten Kupfer(I)-Komplex **K4** dar. Beide verfügen über verschiedene Anionen, doch da sowohl Tetrafluoroborat als auch Tetraphenylborat in den beiden Strukturen nicht koordinativ mit den Kationen wechselwirken, bleibt ihr Einfluss vernachlässigbar.

	Ag-N	Ag-Se
K14	2.233(1), 2.261(1)	2.796(1), 2.705(1)
	Cu-N	Cu-Se
K4	1.948(5)	2.632(1)

Tabelle 4.3.5.: Ausgewählte Abstände des Ag(I)-Komplexes **K14** und des Cu(I)-Komplexes **K4** (in Å)

	N-Ag-N	Se-Ag-Se	N-Ag-Se
K14	121.98(1)	101.27(1)	144.99(1), 142.91(1), 78.10(1), 79.62(1)
	N-Cu-N	Se-Cu-Se	N-Cu-Se
K4	146.70(30)	110.91(6)	115.35(15), 84,08(1)

Tabelle 4.3.6.: Ausgewählte Winkel des Ag(+I)-Komplexes **K14** und des Cu(+I)-Komplexes **K4** (in °)

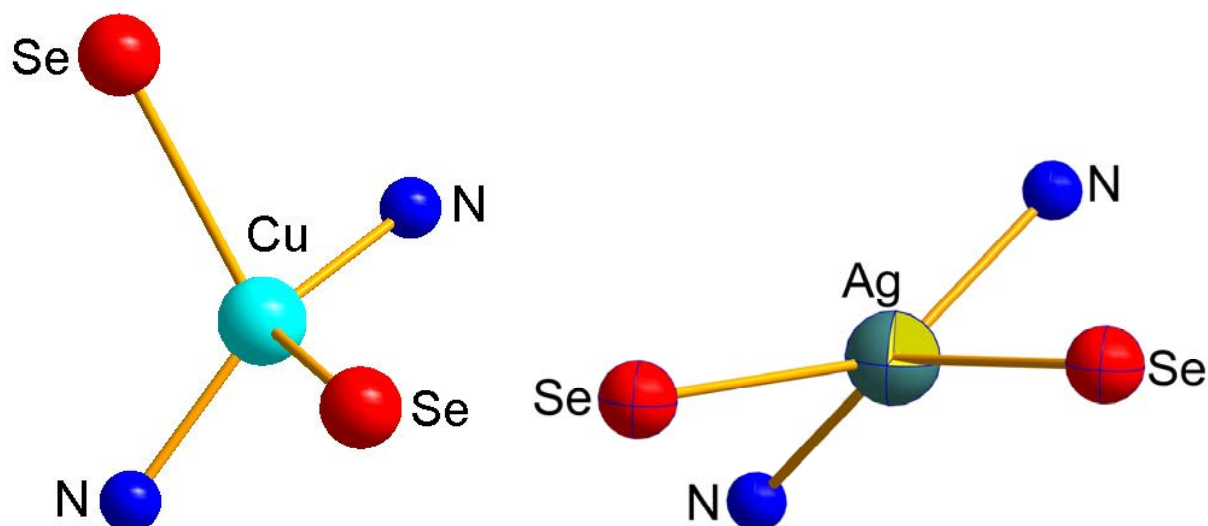


Abbildung 4.3.3.: Koordinationspolyeder um den Cu(I)-Komplex **K4** und sein Ag(I)-Analogon **K14**

Die Abstände verhalten sich analog dem Paar **K3/K13**. Die Winkel am Metallzentrum ergeben in beiden Fällen Tetraeder, wobei **K4** dem idealen Tetraeder wesentlich näher kommt als dies bei **K14** der Fall ist. Bei **K14** liegt der Koordinationspolyeder zwischen dem idealen Tetraeder und einer quadratisch-planaren Struktur.

Der Silber(I)-Komplexes **K15** ermöglicht einen direkten Vergleich mit dem Kupfer(I)-Komplex **K5**. Diese beiden Verbindungen desselben Liganden bilden einander sehr ähnliche Strukturen aus.

	Ag-N	Ag-Se
K15	2.247(1)	2.768(1)
	Cu-N	Cu-Se
K5	1.976(1)	2.565(1)

Tabelle 4.3.7.: Ausgewählte Abstände des Ag(I)-Komplexes **K15** und des Cu(I)-Komplexes **K5** (in Å)

	N-Ag-N	Se-Ag-Se	N-Ag-Se
K15	138.11(1)	116.90(1)	124.14(1), 79.21(1)
	N-Cu-N	Se-Cu-Se	N-Cu-Se
K5	141.3(2)	107.15(4)	117.65(11), 85.95(10)

Tabelle 4.3.8.: Ausgewählte Winkel des Ag(I)-Komplexes **K15** und des Cu(I)-Komplexes

K5

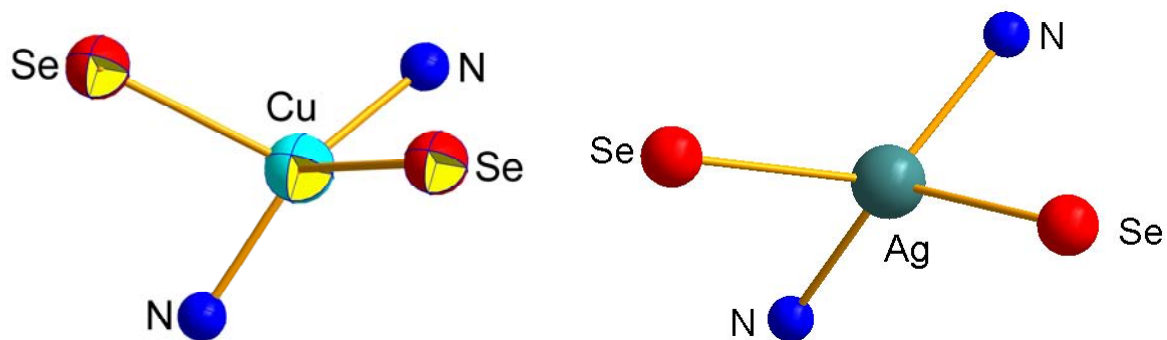


Abbildung 4.3.4.: Koordinationspolyeder um den Cu(I)-Komplex **K5** und sein Ag(I)-Analogon **K15**

Die Abstände der Metallzentren zu den Stickstoffdonoren liegen bei den typischen 0,3 Å, die Abstände zu den Selendonoren sind dagegen im Falle des Kupferzentrums mit 2,56 Å ungewöhnlich kurz, und damit um 0,2 Å kürzer als im Falle des Silberzentrums. Dies führt zu ähnlichen Winkeln und Symmetrien der beiden Komplexe **K5** und **K15**, so dass beide dieselbe Raumgruppe haben. Die Koordinationsgeometrien am Zentralatom für beide Komplexe entsprechen einem verzerrten Tetraeder, bei dem der N-M-N-Winkel auf etwa 140° vergrößert ist. Die Se-M-Se-Winkel liegen mit 117° bzw. 107° nahe beim idealen Tetraederwinkel (109,47°).

KAPITEL 5

5.1. Einleitung

Eine weitere Strategie zur Darstellung von Modellsystemen für die aktiven Zentren von Kupferproteinen liegt darin, tripodale Liganden einzusetzen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie um ein zentrales Atom herum aufgebaut sind, an dem alle koordinierenden Seitenketten des Chelatliganden zusammenlaufen.

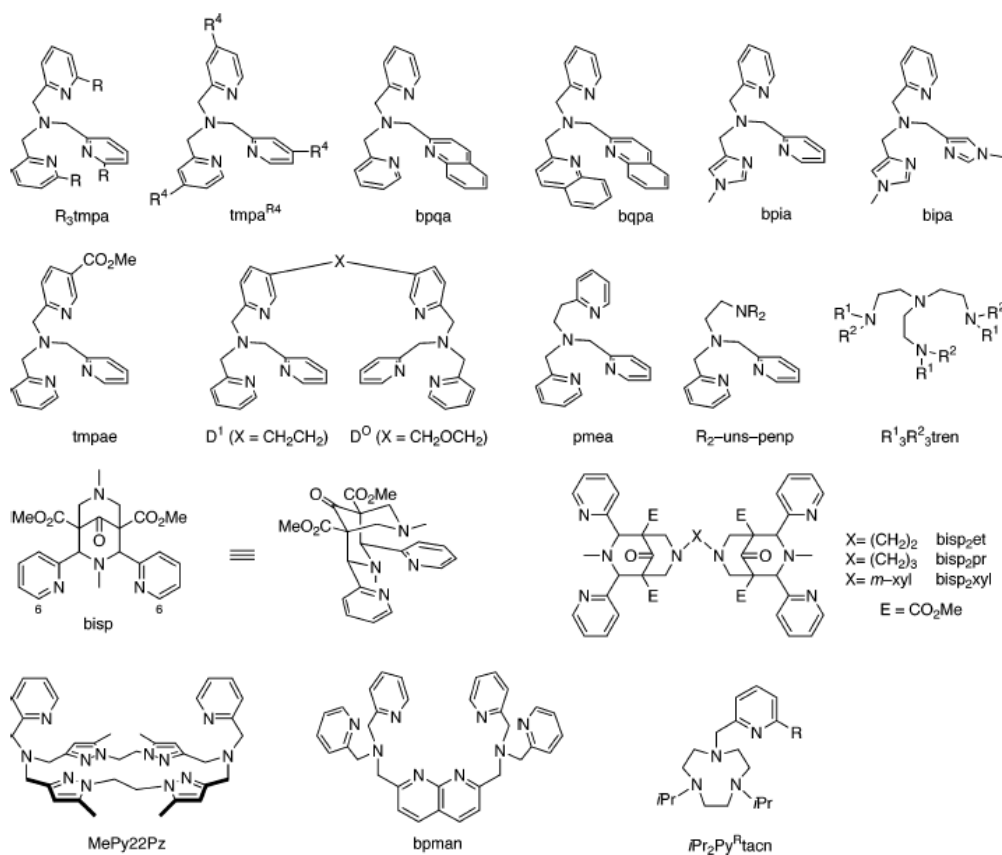


Figure 4. Tetradentate ligands (sections 3.2, 4.3, and 4.5).

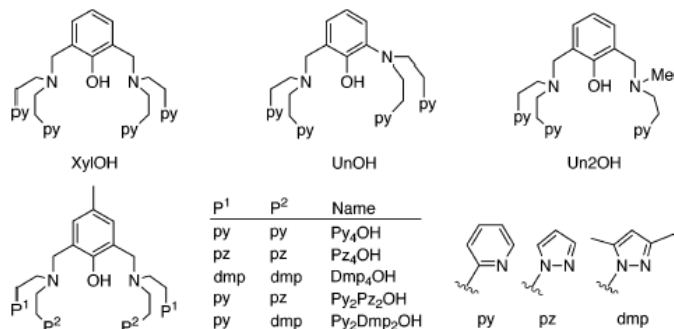


Figure 5. Ligands derived from XylOH (section 4.2).

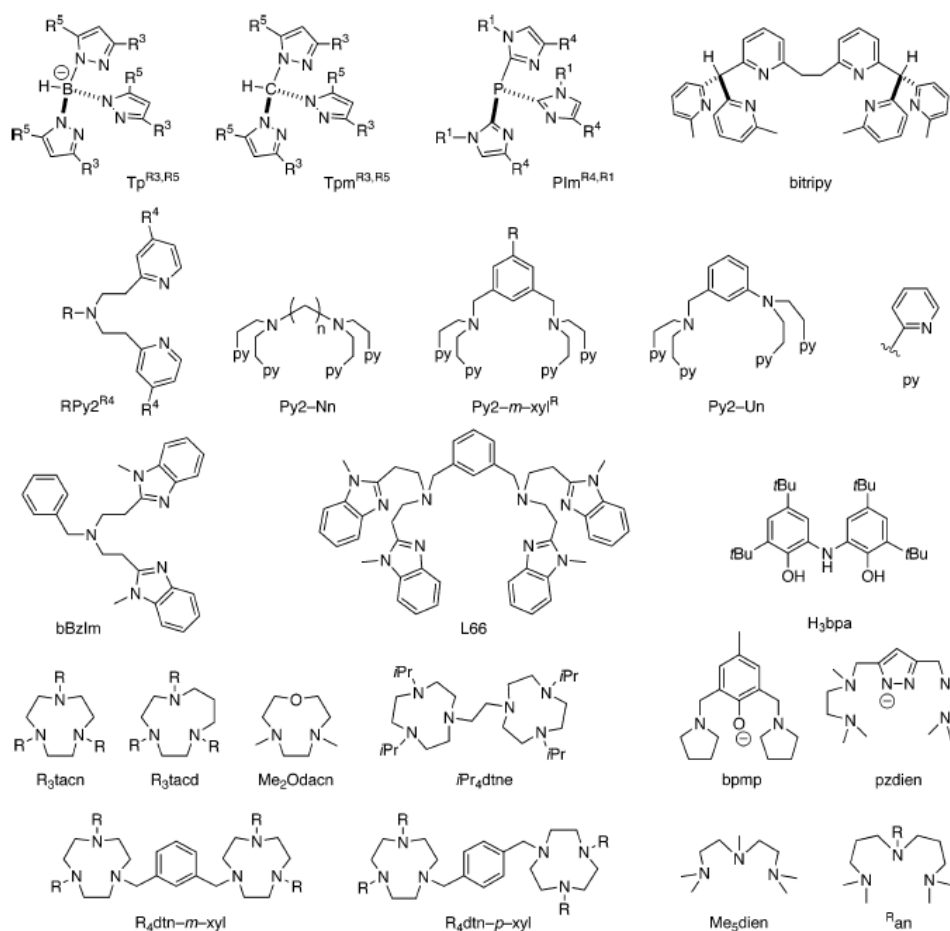


Abbildung 5.1.1: Auswahl verschiedener mehrzähliger Liganden, die zur Darstellung von Modellverbindungen für verschiedene Kupferproteine dienen^[60]

Dabei dient oft ein Stickstoffatom als Zentrum des tripodalen Liganden, das selbst bereits als Donoratom fungiert, und an das bis zu drei weitere Reste angefügt werden, die selbst je ein weiteres Donoratom enthalten. Idealerweise sollte als Verbindung zwischen den Donoratomen eine Ethylen- oder Propylenkette dienen, so dass im Kupferkomplex später die besonders günstigen Chelat-Fünf- oder Sechsringe ausgebildet werden können.

Die Skorpionsliganden stellen eine besondere Gruppe innerhalb der Tripodalliganden dar; es handelt sich um tertiäre Amine, bei denen zwei der Seitenketten identisch sind, so dass eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Skorpion vorhanden ist.

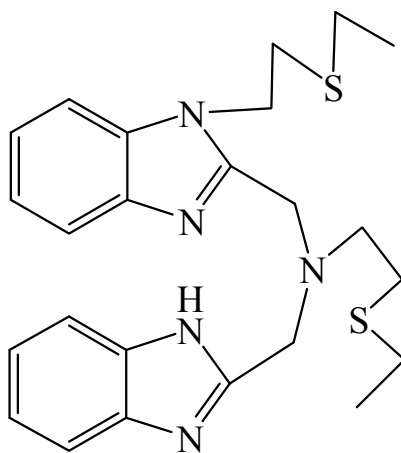


Abbildung 5.1.2: Zwei neue *N,N,N,S*-Skorpionsliganden *LTA-Me-ES* (rechts) und *LTS-Me-ES* (links)

Als Beispiele seien die in Kooperation mit Prof. Jorge Manzur (Universidad de Chile, Santiago) synthetisierten Skorpionsliganden *LTA-Me-ES* und *LTS-Me-ES* genannt.

Derartige Liganden können auf einfach Art und Weise die primäre Koordinationssphäre um ein aktives Zentrum imitieren, sie lassen den die Donoratome enthaltenden organischen Gruppen dieselbe Bewegungsfreiheit, wie auch im Inneren der Tasche eines aktiven Zentrums im Enzym vorzufinden ist, und können zugleich auch eine gewisse sterische Abschirmung bewirken. Sie stellen einen effektiven Weg dar, ein aktives Zentrum zu imitieren.

Im Zuge dieser Doktorarbeit wurde ein unsymmetrischer *N,N,N,S,S*-Ligand dargestellt, der am primären Amin über einen Ethylthioethylrest, und zwei verschiedene Benzimidazolarme verfügt. Einer der beiden Arme ist mit einem zusätzlichen Ethylthioethylrest ausgestattet, der ebenfalls an das Zentralatom koordinieren kann.



N-((1*H*-Benzimidazol-2-yl)methyl)-2-(ethylthio)-*N*-((1-(2-(ethylthio)ethyl)-1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl)ethanamin

Abbildung 5.1.3: Der neuer *N,N,N,S,S*-Skorpionsligand *BisBiBisT-amin*

Alle derartigen Liganden koordinieren mit ihren drei Stickstoffdonoren in stark chelatisierender Art und Weise, so dass verbleibende Donoren leicht an die noch freien Koordinationstellen am Kupfer herangeführt werden.

5.2. Synthese des Liganden

Der N,N,N,S,S-Skorpionsligand BisBiBisT-amin erwies sich als schwierig zu synthetisieren; erst über folgende Route konnte er letztlich dargestellt werden, und in sehr reiner Form erhalten werden. Dazu wurde zunächst im ersten Schritt das von Stephan et. al als Ligandensystem verwendete bis(1*H*-Benzimidazol-2-yl)methyl)-amin dargestellt.

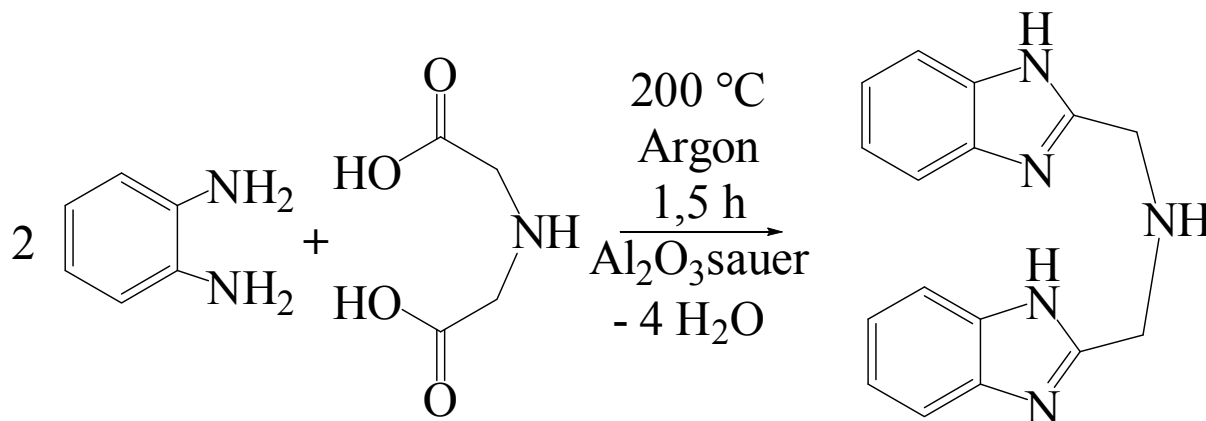


Abbildung 5.2.1: Erster Schritt zur Synthese des Skorpionsliganden BisBiBisT-amin

In einem zweiten Schritt wurde das bis(1*H*-Benzimidazol-2-yl)methyl)-amin mit 2-Chloroethylsulfanylethan unter Verwendung von einem Überschuss an trockenem Natriumcarbonat alkyliert.

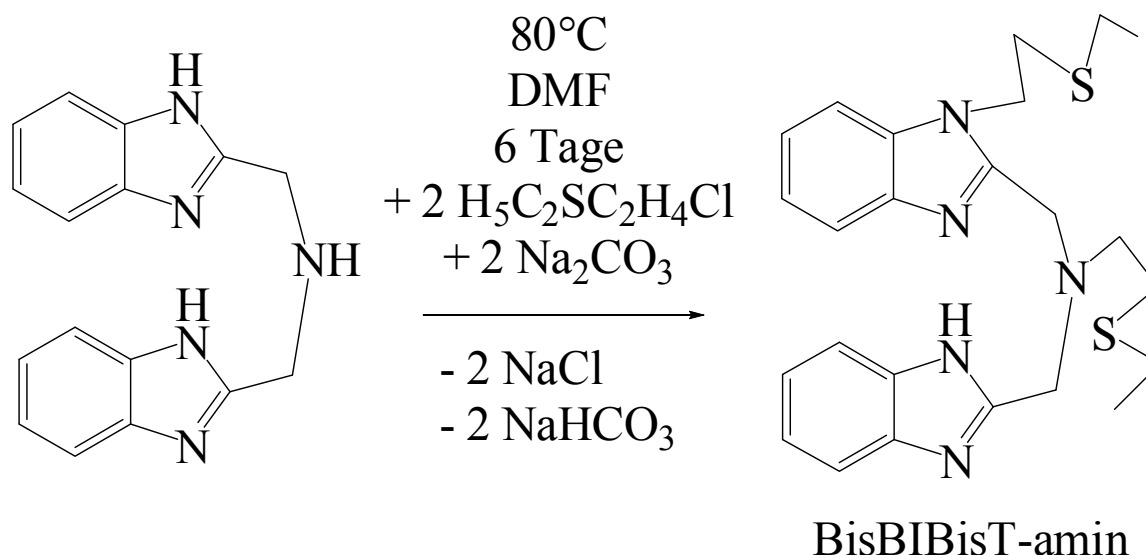


Abbildung 5.2.2: Zweiter Schritt zur Synthese des Skorpionsliganden BisBiBisT-amin

Dabei entstand, trotz Verwendung von nur einem Äquivalent an 2-Chloroethylsulfanylethan, das doppelt alkylierte BisBiBisT-amin. Es konnte bei der Auftrennung und Reinigung der Produktmischung nur dieses Produkt und das Edukt bis(1*H*-Benzimidazol-2-yl)methyl-amin isoliert werden. Dies deutet darauf hin, dass das monoalkylierte Produkt viel reaktiver ist als das bis(1*H*-Benzimidazol-2-yl)methyl-amin, und deshalb nach Entstehung sofort mit einem weiteren Äquivalent an 2-Chloroethylsulfanylethan zum doppelt alkylierten BisBiBisT-amin weiterreagiert. Dieses konnte auf diese Art in etwa 20%iger Ausbeute in sehr reiner Form isoliert werden.

Die Substanz wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man folgende Signale, die den entsprechenden Gruppen des Liganden zugeordnet werden können. Alle Spektren wurden in deuteriertem Methanol als Lösungsmittel aufgenommen, daher ist das Amin-Proton (N-H) des 1*H*-Benzimidazolrings nicht zu erkennen. Es hat mit dem aciden Deuteron des in großem Überschuss vorhandenen Lösungsmittels CD_3OD zu N-D ausgetauscht.

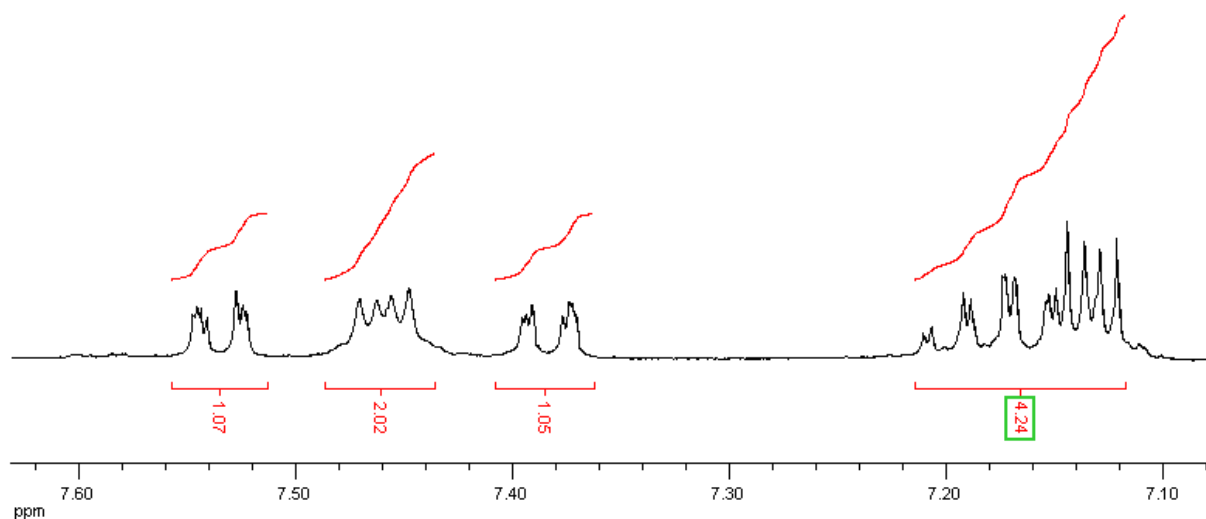


Abbildung 5.2.3.: Signale der beiden Benzimidazolringe des BisBIBisT-amin-Liganden im aromatischen Bereich

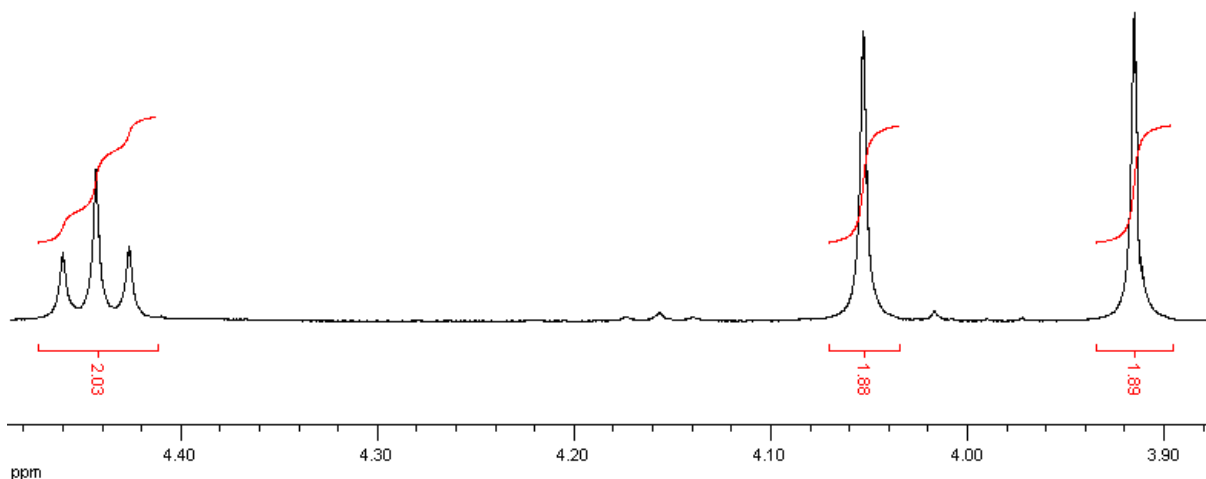


Abbildung 5.2.4.: Signale der 3 $-CH_2$ -Gruppen am aliphatischen tertiären Aminstickstoff des BisBIBisT-amin-Liganden

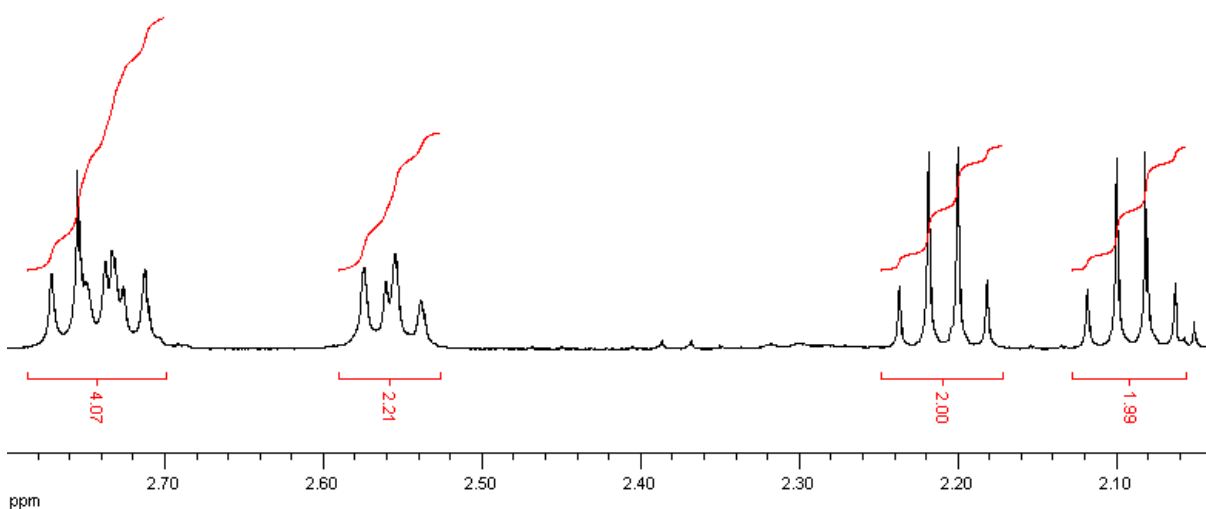


Abbildung 5.2.5.: Signale der $-CH_2$ -Gruppe am alkylierten Benzimidazolring und der $-CH_2$ -Gruppen am Thioetherschwefel des BisBIBisT-amin-Liganden

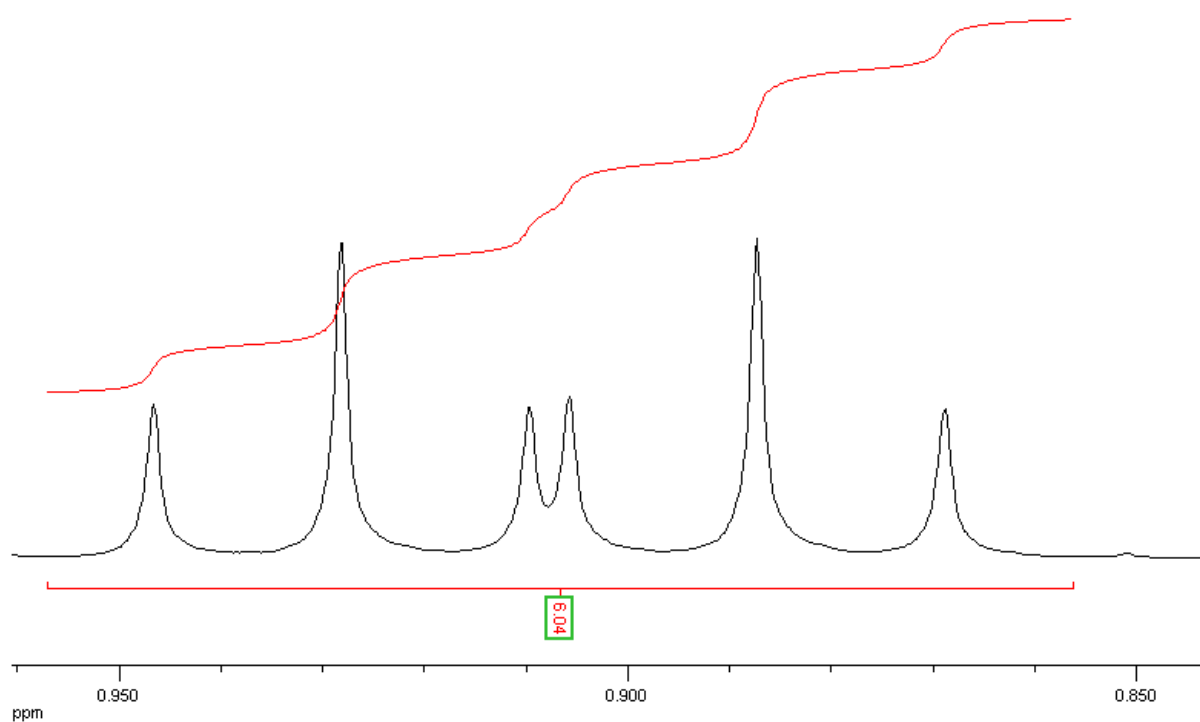


Abbildung 5.2.6.: Signale der beiden $-CH_3$ -Gruppen der beiden Thioetherketten des *BisBIBisT-amin-Liganden*

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man 7 aromatische und 10 aliphatische Signale

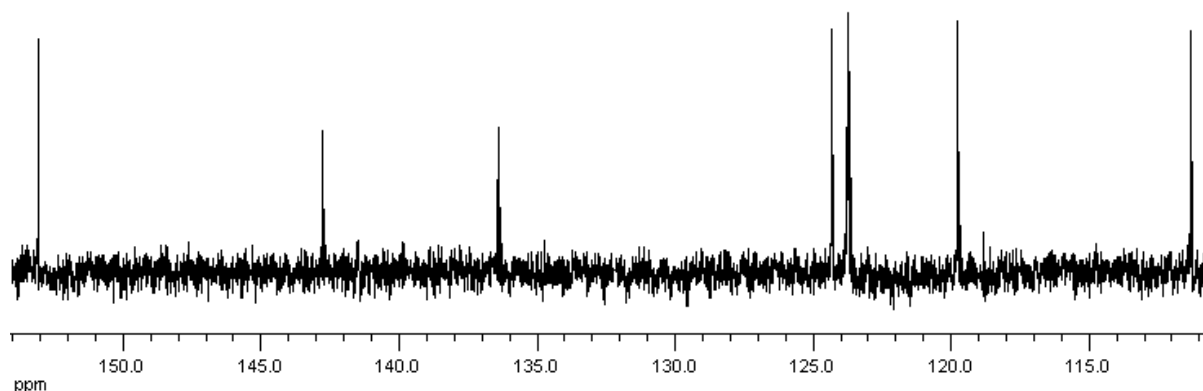


Abbildung 5.2.7.: Signale der Kohlenstoffatome der beiden Benzimidazolringe des *BisBIBisT-amin-Liganden*

Trotz der unterschiedlichen Substitution an den Stickstoffatomen der beiden Benzimidazolringe erhält man nur ein Set mit 7 unterschiedlichen Signalen. Die beiden Thioetherketten zeigen jedoch zwei Signallerien, so dass im aliphatischen Bereich 10 Signale zu erkennen sind. Die beiden $-CH_3$ -Gruppen der Thioetherketten liegen im Spektrum sehr eng beieinander (siehe rechter Rand von **Abbildung 5.2.5**).

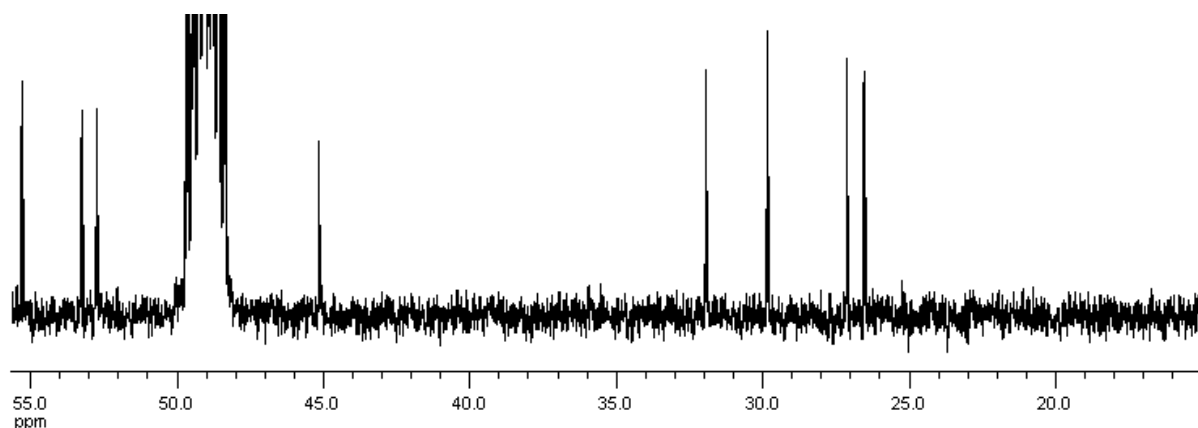


Abbildung 5.2.8.: Signale aller aliphatischen Kohlenstoffatome des BisBIBisT-amin-Liganden (das sehr starke Signal bei 50-48 ppm ist das Heptett der CD_3 -Gruppe des Lösungsmittels CD_3OD)

Im ESI-Massenspektrum erhält man einen Molekülpeak bei 454.21 d, der dem H^+ -Addukt entspricht, und einen weiteren bei 476.19 d, der dem Na^+ -Addukt entspricht. Bei der in einem stärkeren elektrischen Feld stattfindenden Fragmentierung kann man alle detektierten Fragmente den Bruchstücken des BisBIBisT-amin-Liganden zuordnen.

5.3. Synthese der BisBIBisT-amin-Komplexe des Cu(I) und Cu(II)

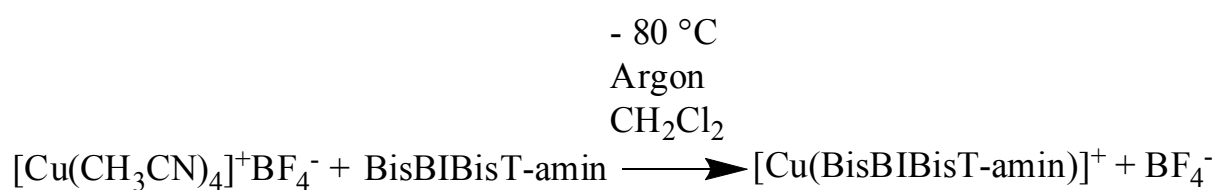


Abbildung 5.3.1.: Synthese des Komplexes $[\text{Cu}^{(I)}(\text{BisBIBisT-Amin})]\text{BF}_4$

Die Synthese des Cu(I)-Komplexes des BisBIBisT-amin-Liganden erfolgte durch Vereinigen der Edukte als Feststoffe und Einkondensieren des Lösungsmittels Dichlormethan. Aufgrund der sehr starken Oxidationsempfindlichkeit des Komplexes wurden die Feststoffe in einer Glovebox abgefüllt, nochmals an einer Hochvakuumlinie evakuiert, und mit über die „Pump-Freeze-Thaw“-Methode mehrfach entgastem Lösungsmittel durch Einkondensieren im Vakuum versetzt. Dabei wurde beobachtet, dass die zunächst farblose Lösung sich bei Auftauen und Erwärmen auf Raumtemperatur grünlich verfärbte.

Dieselbe Technik führte im Falle der in Kapitel 2 vorgestellten Komplexe **K1-K6** zu oxidationsproduktfreien Verbindungen.

Trotz mehrfacher intensiver Bemühungen gelang es nicht, den Cu(I)-Komplex in völlig oxidationsproduktfreier Form darzustellen. Doch es konnte mittels NMR-Experimenten bewiesen werden, dass der Komplex, sofern er einmal in einem Glasrohr eingeschmolzen ist, nicht weiteroxidiert wird. Da in keinem Falle, auch bei großen Ansätzen, die Bildung eines Niederschlags (von elementarem, schwarzem Cu) beobachtet wurde, ist eine Disproportionierung des Komplexes in Cu(II) und elementares Cu(0) auszuschließen.

Es handelt sich beim $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BisBIBisT-Amin})]\text{BF}_4$ (oder PF_6) um eine extrem oxidationsempfindliche Substanz. Das beste unter Verwendung von Glovebox, Schlenktechnik und abgeschmolzenen NMR-Rohren erhaltene ^1H -NMR-Spektrum zeigt immer noch eine paramagnetische Verbreiterung der Signale. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum wurde durch die paramagnetische Verbreiterung unmöglich.

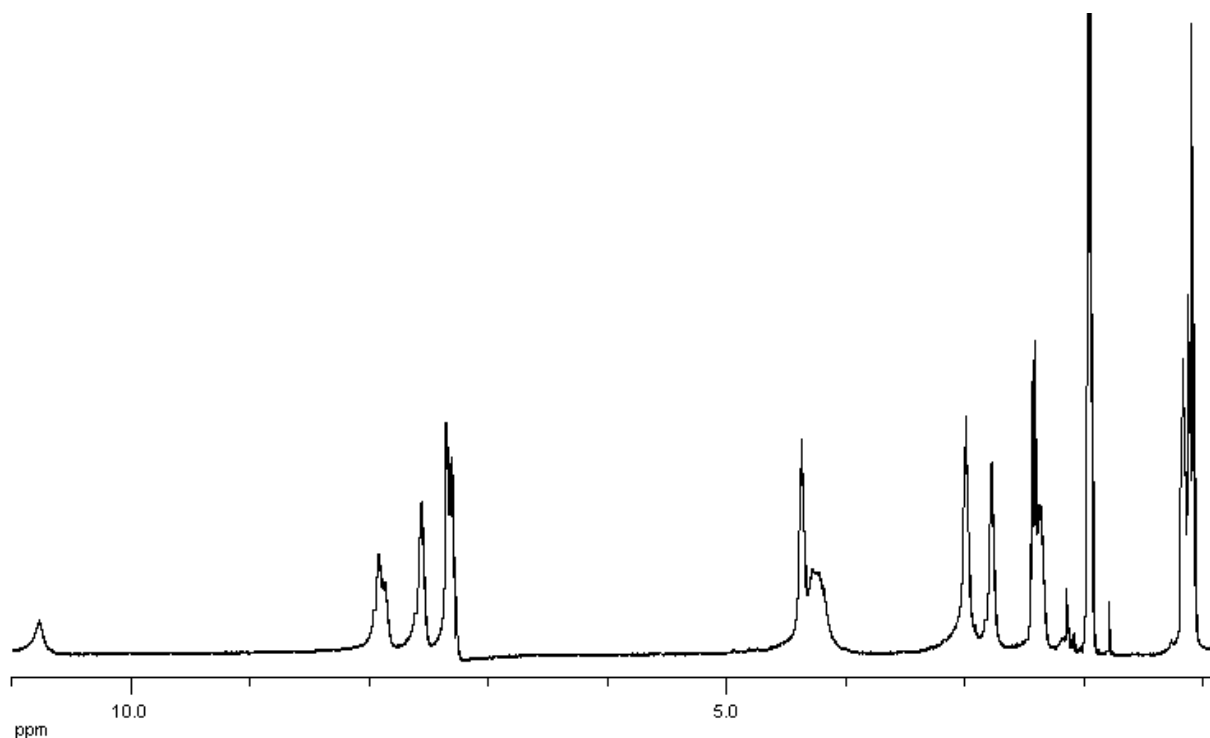


Abbildung 5.3.1.: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BisBIBisT-Amin})]\text{BF}_4$ in CD_3CN

Man sieht im aprotischen Lösungsmittel CD_3CN bei $\delta = 10,8$ ppm das N-H-Signal des 1H-Benzimidazols des Liganden. Dieselbe Probe wurde nach 1 Stunde, nach 1 Tag und nach 1 Woche wieder gemessen, teilweise auch bei -30 °C. Dabei erhielt man immer genau dasselbe

Spektrum. Somit wurde bewiesen, dass der Komplex bei absolutem Sauerstoffausschluss stabil ist.

Die bei der Oxidation des Cu(I)-Komplexes erhaltene, dunkelgrüne Cu(II)-Spezies zeigt im Massenspektrum einen Peak bei 516.13 d (entspricht $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BisBIBisT-Amin})]^+$ -Kation).

Die ohne weitere Reinigung erfolgte Elementaranalyse des Oxidationsprodukts ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 48.04 %, Wasserstoff: 5.23 %, Stickstoff: 11.39 %

Dies lässt sich am besten als Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BisBIBisT-Amin deprot.})](\text{BF}_4)$ interpretieren.

Dessen berechnete Elementaranalyse ist **C**: 47.80 %, **H**: 5.01 %, **N**: 11.61 %.

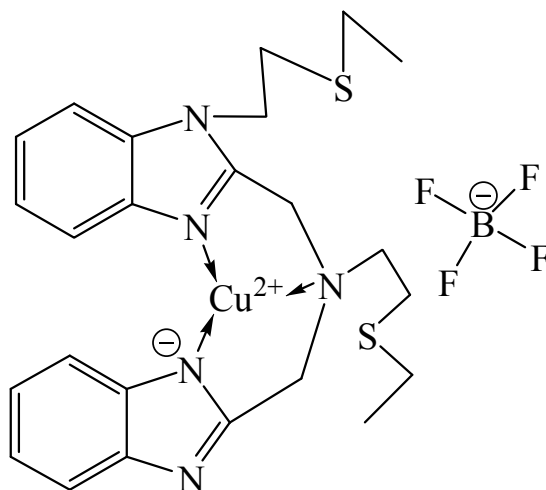


Abbildung 5.3.2.: Der Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BisBIBisT-Amin deprot.})](\text{BF}_4)$

Bemerkenswert ist hier die Tatsache, dass bei der Oxidation des $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{BisBIBisT-Amin})]\text{BF}_4$ durch Luftsauerstoff das Ligandensystem unangegriffen blieb. Dies steht im Gegensatz zu allen anderen im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Komplexen.

5.4. Cyclovoltammetrische Untersuchung der Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe des BisBIBisT-aminliganden

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen von $[\text{Cu}^{(\text{II})}(\text{BisBIBisT-amin deprot.})]\text{BF}_4$ zeigten keine einem Cu(+I)/Cu(+II) entsprechende Welle, lediglich eine irreversible Oxidation bei über + 1.0 V (vs. Fc/Fc^+) wurde beobachtet.

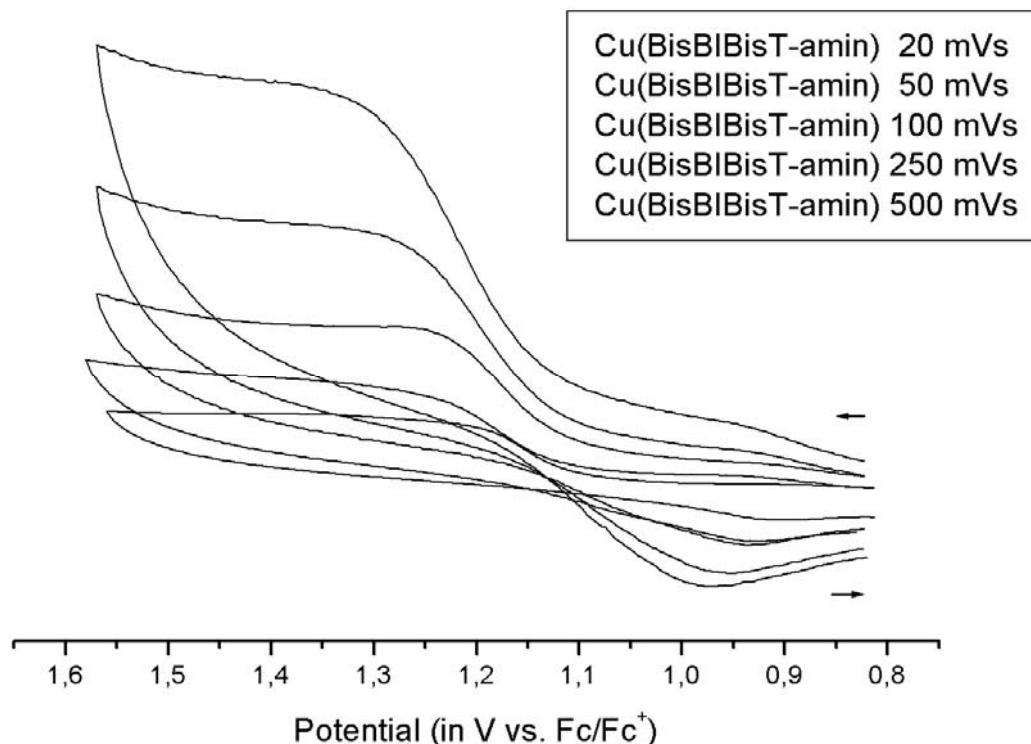


Abbildung 5.4.1.: Cyclovoltammogramme von $[\text{Cu}^{(\text{II})}(\text{BisBIBisT-amin deprot.})]\text{BF}_4$ in Dichlormethan bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten

Der $[\text{Cu}^{(\text{I})}(\text{BisBIBis-T-amin})]\text{PF}_6$ -Komplex musste aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit in situ aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ und dem BisBIBisT-aminliganden in der Messzelle erzeugt werden. Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz konnte eine einem Cu(I)/Cu(II)-Übergang entsprechende Welle beobachtet werden, bei einem ungewöhnlich hohen Potential von 1,05 V (vs. Fc/Fc^+), zudem liegt der Peakpotentialabstand bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten im Bereich 300-350 mV. Bei demselben Potential tritt als Überlagerung die irreversible Oxidation des auf, was zu schwierig interpretierbaren Cyclovoltammogrammen führt.

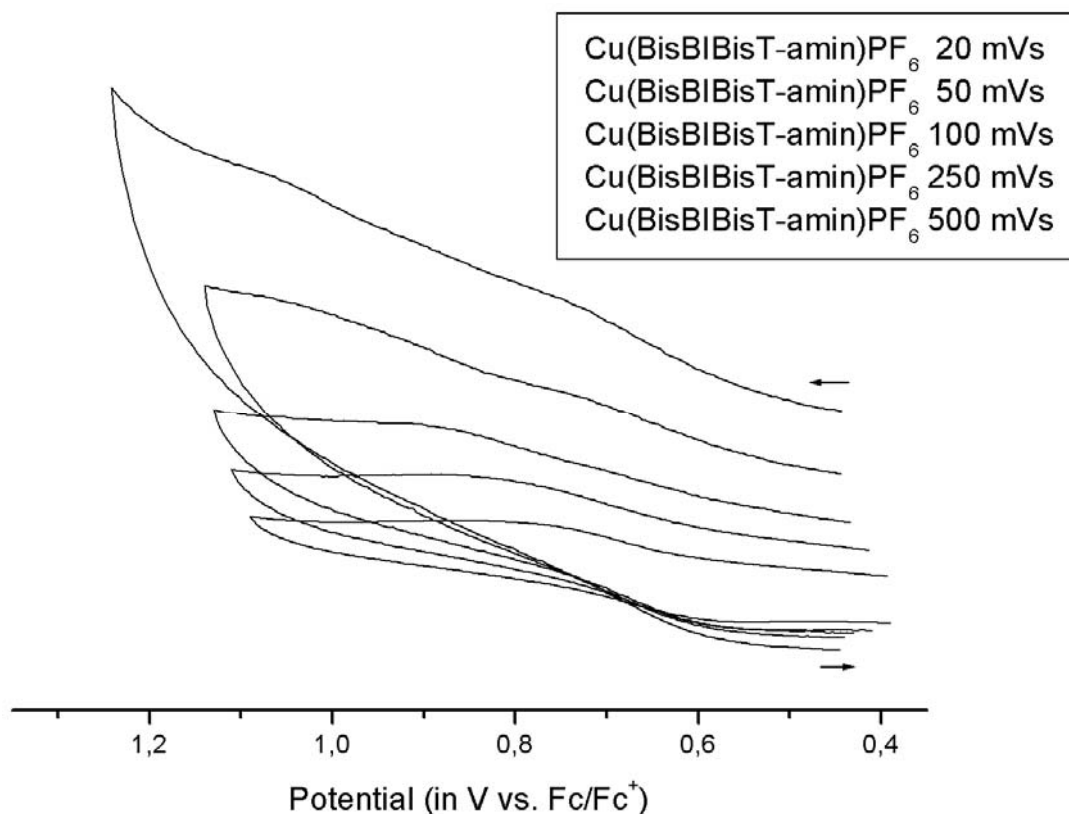


Abbildung 5.4.2.: *Cyclovoltammogramme von $[Cu^{(II)}(BisBIBisT-amin\ deprot.)]BF_4$ in Acetonitril bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten*

In Acetonitril verschieben sich Peakpotential in kathodischer Richtung zu etwa 0,7 V (vs. Fc/Fc^+), jedoch werden die Wellen besonders bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten praktisch unauswertbar.

Diese hohen Redoxpotentiale liegen in einem Bereich außerhalb jeglicher biologischen Relevanz.

5.5. ESR- und UV/Vis-Spektren des Komplexes



Der Komplex $[Cu^{(II)}(BisBIBisT-Amin\ deprot.)](BF_4)$ stellt mit seinem d^9 -Zentrum eine paramagnetische Spezies dar, und ist somit für die direkte Untersuchung mittels ESR-Spektroskopie geeignet.

Die ESR-Messungen sowohl in glasartig gefrorener Dichlormethanlösung als auch im Festkörper durchgeführt. Dabei erhielt man in gefrorener Lösung ein isotropes Spektrum.

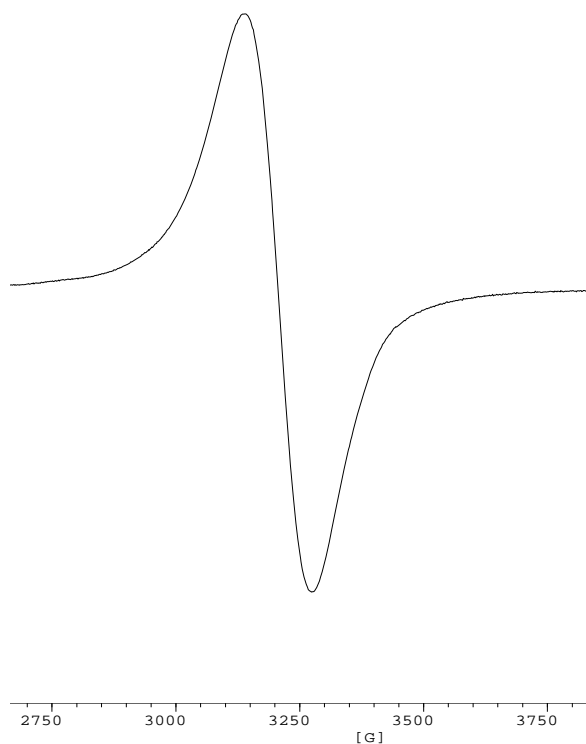


Abbildung 5.5.1.: ESR-Spektrum von $[Cu^{(II)}(\text{BisBIBisT-amin deprot.})]BF_4$ in glasartig gefrorenem Dichlormethan bei 110 K

Die Festkörper-ESR-Messungen ergaben ebenfalls beinahe vollständig isotrope Spektren.

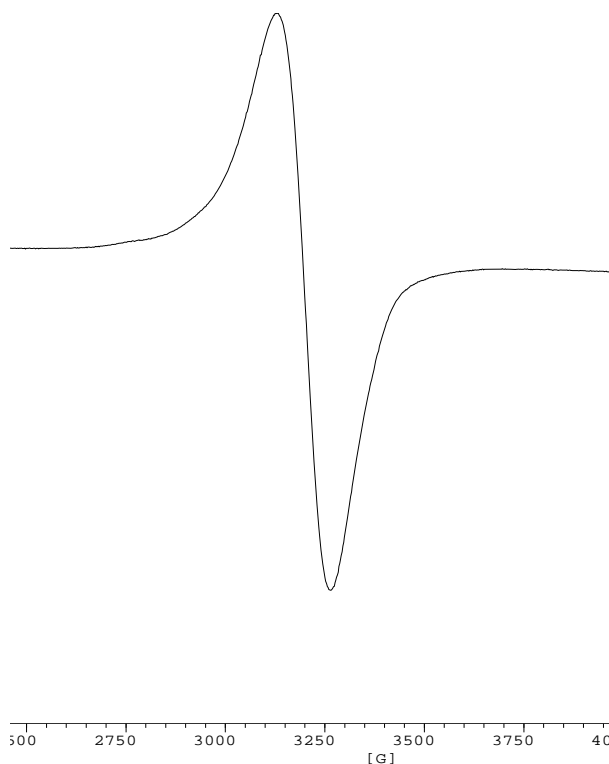


Abbildung 5.5.2.: ESR-Spektrum von festem $[Cu^{(II)}(\text{BisBIBisT-amin deprot.})]BF_4$ bei 110 K

Der g-Faktor ist 2.113 in glasartiger gefrorener Lösung bzw. 2.115 im Festkörper-ESR.

Im UV/Vis-Bereich absorbiert der dunkelgrüne Komplex

[Cu(II)(BisBIBisT-Amin deprot.)](BF₄):

- 500-1200 mit einem Maximum bei 610 nm ($\epsilon = 420 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- hat eine leichte Schulter bei 304 nm ($\epsilon = 3900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- absorbiert im UV-Bereich bei 280 nm ($\epsilon = 19000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
273 nm ($\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 252 nm ($\epsilon = 19000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Die sehr starken Absorptionen bei 255, 276 und 284 nm rühren von den Benzimidazolringen des Liganden her. In koordinierter Form verstärken sie sich lediglich.

Die Schulter bei 330 nm kann einem LMCT-Übergang $\sigma(\text{S}) \rightarrow d(\text{Cu})$ zugeordnet werden.^[37,46,47] Es zeigt eine Wechselwirkung zwischen dem Kupferzentrum und mindestens einer der beiden Thioetherketten.

Die schwache Absorption im Bereich 500-1200 nm mit dem Maximum bei 630 nm ist mindestens einem, wahrscheinlich zwei $d \rightarrow d$ -Übergängen am Cu(II)Zentrum zuzuordnen.

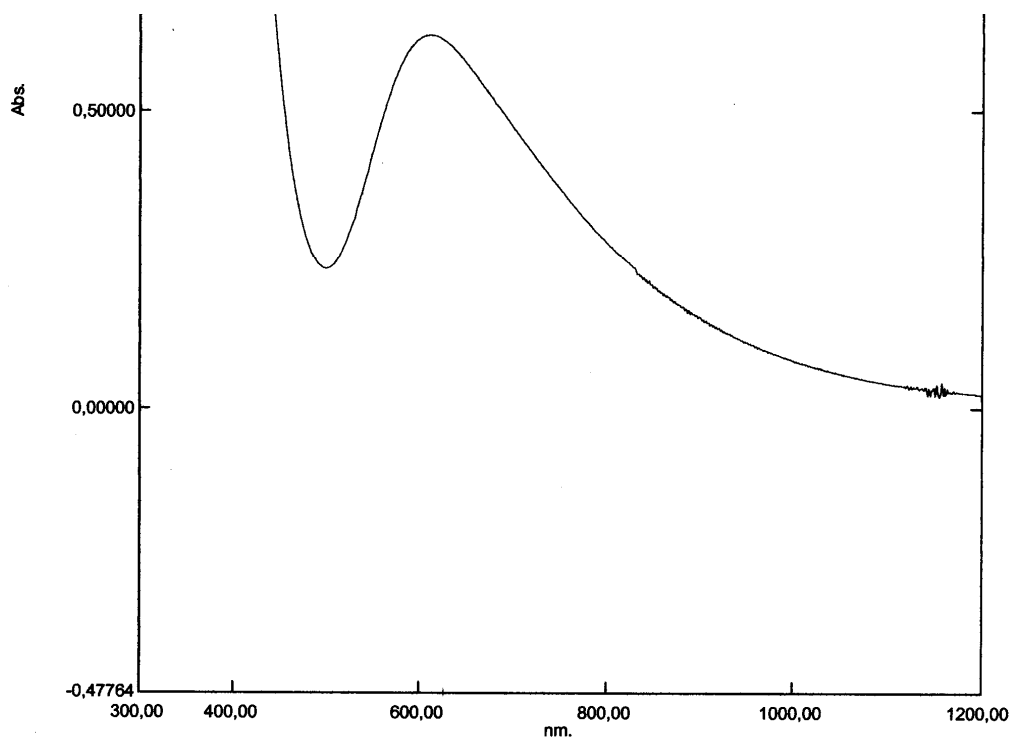


Abbildung 5.4.1.: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum von [Cu^(II)(BisBIBisT-Amin deprot.)](BF₄) in Dichlormethan ($d \rightarrow d$ -Übergänge am Cu(II)-Zentrum)

Wie im Falle der Komplexe **K7-K9** kann lediglich das Maximum einer Absorption klar erkannt werden, das andere ist in der Asymmetrie des Absorptionshügels versteckt.

AK4	273 nm ($\epsilon = 17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	357 nm ($\epsilon = 3200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	666 nm, Schulter bei 816 nm ($\epsilon = 560$ und $390 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
AK5	274 nm ($\epsilon = 19000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	361 nm ($\epsilon = 2700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	713 nm, Schulter bei 825 nm ($\epsilon = 400$ und $410 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Tabelle 5.4.1.: UV/Vis-Absorptionen der Cu(II)-Komplexe **AK4** und **AK5**

Verglichen mit Albrechts Komplexen **AK4** und **AK5** absorbiert [Cu(II)(BisBIBisT-Amin deprot.)](BF₄) in einem energetisch höherliegenden Bereich.

KAPITEL 6 - Experimenteller Teil

6.1. Verwendete Messgeräte

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden von Frau K. Török an einem Bruker AC 250 oder Bruker AC 400 NMR-Spektrometer aufgenommen. Als interner Standard dienten die NMR-Signale der verwendeten Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu dem Resonanzsignal von Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0$ ppm) angegeben.

Strukturdaten durch Röntgenbeugung an Einkristallen wurden auf den Vierkreisdiffraktometern Siemens P3 und Siemens P4 bei 173 K (mit Wyckoff scans) oder mit einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer bei 293 K aufgenommen. Die Anregungswellenlänge betrug 0.71073 \AA mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung unter Verwendung eines Graphit-Monochromators. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte in allen Fällen mit dem Softwarepaket Bruker SHELXTL 5.1^[70]. Die Strukturverfeinerung erfolgte durch Anwendung des Programms SHELXL97 mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Anwendung eines 2σ -Kriteriums^[71].

Massenspektren wurden an einem Bruker micrOTOF-Q (ESI) und an einem THERMO MAT 95 von Frau K. Wolboldt und Herrn J. Trinkner gemessen.

IR-Schwingungsspektren wurden auf einem THERMO 6700 FT-IR mit einer Diamond Smart Orbit ATR-Einheit aufgenommen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem EG&G Potentiostat/Galvanostat M273 unter Verwendung des Programms Electrochemistry PowerSuite von der Firma Princeton Applied Research Advanced Measurement Technology, Inc. mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde Glaskohlenstoff, als Gegenelektrode Platin, als Referenzelektrode Silber und als interner Standard das Redoxpaar Decamethylferrocen/Decamethylferrocenium verwendet, dessen Halbstufenpotential bei -0.54 V gegen Ferrocen/Ferrocenium liegt.

Elementaranalysen wurden von Frau B. Förtsch an einem Perkin-Elmer Analyser 240 durchgeführt.

6.2. Arbeitsvorschriften

6.2.1. Lösungsmittel und Ausgangsmaterialien

Manche der Präparate konnten ohne die Verwendung von Schutzgas und Schlenktechnik synthetisiert werden. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch Erhitzen unter Rückfluß über einem geeigneten Trocknungsmittel unter Argon getrocknet. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Cu(I)-Verbindungen wurden die hierfür verwendeten Lösungsmittel (Dichlormethan, Acetonitril) zusätzlich durch 3-4 faches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen (freeze-pump-thaw) entgast. Zur Trocknung der Lösungsmittel dienen:

Natrium/Benzophenon für Toluol und THF, Calciumhydrid für Acetonitril, Dichlormethan und Methanol und Magnesiumoxid für Ethanol. Verwendetes DMF war über Calciumhydrid filtriert, und mittels 1-stündigem Durchleiten von Argon entgast worden.

Für elektrochemische Messungen war unter Argon über Calciumhydrid getrocknetes Dichlormethan [**puriss.**; absolute over molecular sieve ($H_2O \leq 0.005\%$), von Fluka] und Acetonitril [**puriss.**; absolute over molecular sieve ($H_2O \leq 0.01\%$), von Fluka] verwendet worden.

Deuterierte Lösungsmittel für die 1H -NMR-Messung von Cu(I)-komplexen wurden durch 3-4 faches Einfrieren, Evakuieren und Auftauen (freeze-pump-thaw) entgast.

Bis auf das N-Methyl-phenylendiamin wurden alle Ausgangssubstanzen ohne zusätzliche Reinigung verwendet; N-Methyl-phenylendiamin (Aldrich) wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt, und anschließend unter Schutzgas aufbewahrt.

6.3. Synthesen

6.3.1. Synthesen der R₁-1*H*-Benzimidazol-Liganden

Die Darstellung der Liganden erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurde das entsprechend substituierte Diselenid durch verschiedene Reduktionsmittel zum substituierten Selenid reduziert. Hierbei wurden folgende Methoden verwendet:

6.3.1.1. Reduktion des Diphenyl-, Dimethyl- und Diisopropyldiselenids durch Superhydridlösung

1 g (3.186 mmol) Dipenyldiselenid wird in 15 ml absolutem THF unter Schutzgas mit 7.2 ml (7.2 mmol) 1 mol/l Superhydridlösung (LiBHET₃ in THF) bei -10°C reduziert. Dabei tritt Gasentwicklung auf (H₂), die Lösung wird farblos und trüb. Nach Ende der Gasentwicklung gibt man 5 ml absolutes Ethanol hinzu, um überschüssiges Superhydrid zu hydrolysieren. Analog wurden auch Dimethyldiselenid und Diisopropyldiselenid reduziert.

6.3.1.2. Reduktion des Dipenyldiselenids durch Natriumborhydrid

1.7 g (5.5 mmol) Dipenyldiselenid wird in 30 ml absolutem Ethanol unter Argon mit 0.5 g (13 mmol) Natriumborhydrid reduziert; dabei tritt Gasentwicklung auf (H₂), und die Lösung entfärbt sich.

6.3.1.3. Reduktion des Dimethyldiselenids durch Hydrazin

0.5 ml (1 g, 5.3 mmol) Dimethyldiselenid wird in 15 ml absolutem Ethanol unter Argon mit 0.7 ml (0.7 g, 14 mmol) Hydrazinhydrat und 4 g (0.1 mol) NaOH gemischt. Dabei tritt Gasentwicklung (N₂) und Entfärbung der Lösung auf.

6.3.1.4. Darstellung der R₁-1-Methyl-1*H*-benzimidazoliganden

In die 7.23 millimolare Phenyl-, Methyl- oder Isopropyl-selenidlösung tropft man eine Suspension von 1.2 g (7.23 mmol) 2-(Chlormethyl)-1*H*-Benzimidazol in 15 ml absolutem Ethanol hinzu, und lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Nach 10 Stunden

Reaktionszeit zieht man die Lösungsmittel im Vakuum ab, und reinigt den verbleibenden gelblichen Feststoff mittels Säulenchromatographie über Kieselgel 60 (Länge der Säule ca. 10 cm).

msebi	Ethylacetat/Petrolether 1:1	gelblich	R _F -Wert 0.3	Ausbeute 26 %
iprsebi	Ethylacetat/Petrolether 1:1	gelblich	R _F -Wert 0.4	Ausbeute 43 %
psebi	Ethylacetat/Petrolether 1:2	farblos	R _F -Wert 0.45	Ausbeute 57 %

Für die **Röntgenstrukturanalyse** wurden Einkristalle durch langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemischs Ethylacetat/Petrolether-1:2 oder 1:1 in einem Reagenzglas erhalten.

6.3.1.5. Darstellung von 2-(Chloromethyl)-1-methyl-1*H*-benzimidazol

In 30 ml 4-molare wässrige Salzsäure gibt man unter Schutzgas 5 ml (40.95 mmol) N-Methylphenylendiamin sowie 6 g (63.85 mmol) Chloressigsäure, und lässt die Mischung für 8 h unter Rückfluss kochen. Dabei färbt sich die Mischung rot.

Zur Aufarbeitung lässt man die klare Reaktionsmischung abkühlen, und gibt zur Neutralisation 20 ml konz. Ammoniaklösung hinzu, dabei scheidet sich ein leicht beigefarbene, trübes Öl ab, das nach einer Stunde im Kühlschrank (bei 4°C) unter der Wasserphase erstarrt. Die Wasserphase wird verworfen. Der Feststoff kann durch Auflösen in Dichlormethan und Flashchromatographie über eine 5 cm-Kieselgelsäule (Kieselgel 60) noch weiter gereinigt werden.

Man erhält 7.37 g (40.8 mmol) beiges 2-(Chloromethyl)-1-methyl-1*H*-Benzimidazol (Ausbeute: 99.6 %).

2-(Chloromethyl)-1-methyl-1*H*-Benzimidazol reagiert intermolekular, daher empfiehlt es sich, die Substanz vor Gebrauch frisch herzustellen.

EA für C₉H₉ClN₂: **C** 59.73 (ber. 59.84); **H** 5.24 (ber. 5.02); **N** 15.57 (ber. 15.51)

M_w: [180.63 g/mol]

¹**H-NMR** (CDCl₃): δ = 7.77-7.70 m [**H8**]; δ = 7.37-7.23 m [**H5,6,7**]; δ = 4.82 s [-**CH**₂-Cl]
δ = 3.82 s [-**CH**₃]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 149.2$ [C2]; $\delta = 142.5$ [C9]; $\delta = 136.4$ [C4]; $\delta = 124.0$ [C8];
 $\delta = 123.1$ [C5]; $\delta = 120.6$ [C7]; $\delta = 109.8$ [C6]; $\delta = 37.2$ [C11]; $\delta = 30.4$ [C10]

6.3.1.6. Darstellung der 1-Methyl-1*H*-benzimidazoliden

Wird analog der Darstellung der 1*H*-Benzimidazoliden durchgeführt. nur nimmt man hier frisch hergestelltes 2-(Chloromethyl)-1-methyl-1*H*-Benzimidazol. in äquimolarer Menge bezogen auf das substituierte Selenid. Die Reinigung erfolgte ebenfalls analog.

mmsebi	Ethylacetat/Petrolether 1:1	gelb	R _F -Wert 0.4	Ausbeute 38 %
miprsebi	Ethylacetat/Petrolether 2:1	gelb	R _F -Wert 0.55	Ausbeute 56 %
mpsebi	Ethylacetat/Petrolether 1:1	gelb	R _F -Wert 0.7	Ausbeute 59 %

Für die **Röntgenstrukturanalyse** wurden Einkristalle durch langsames Verdampfen des Lösungsmittelgemischs Ethylacetat/Petrolether-1:2 oder 1:1 in einem Reagenzglas erhalten.

Die Daten der einzelnen Liganden

Ligand	Summenformel	M _w [g/mol]	ber. C	gef. C	ber. H	gef. H	ber. N	gef. N
msebi	C ₉ H ₁₀ N ₂ Se	225.15	47.86	48.01	4.48	4.61	12.44	12.17
iprsebi	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ Se	253.20	52.18	52.03	5.57	5.58	11.06	10.67
psebi	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ Se	288.02	58.54	58.29	4.21	4.46	9.75	9.57
mmsebi	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ Se	239.18	50.61	50.57	5.06	5.18	11.71	11.55
miprsebi	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ Se	267.23	53.93	52.87	6.03	6.23	10.48	9.58
mpsebi	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ Se	301.25	59.81	59.72	4.68	4.69	9.3	9.15

Tabelle 6.3.1.1.: Elementaranalysen der R₁R₂sebi-liganden

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]							
	Alle	Alle	Alle	Alle	OMe	Me	Alle	Me
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se	-Se-CH13 ₃
msebi	7.55-7.45 m		7.25-7.15 m		-	-	3.93 s ; 6.9	2.04 s ; 6.9
iprsebi	7.58-7.49 m		7.25-7.15 m		-	-	4.01 s ; 6.9	-
psebi	7.6-7.4 m		7.18-7.1 m		-	-	4.3 s ; 6.9	-
mmsebi	7.55 d	7.37 d	7.29-7.14 m		-	3.72 s	3.93 s ; 6.9	2.02 s ; 6.9
miprsebi	7.57 d	7.36 d	7.26-7.13 m		-	3.73 s	4.03 s ; 6.9	-
mpsebi	7.54-7.43 m		7.34-7.18 m		-	3.69 s	4.38 s ; 6.9	-

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]						
	IPr	IPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
	-Se-CH13-	Se-CH-(CH14 ₃) ₂	PhH14	PhH18	PhH15	PhH16	PhH17
msebi	-	-	-	-	-	-	-
iprsebi	3.22 hp	1.38 ; 6.9	-	-	-	-	-
psebi	-	-	7.6-7.4 m		7.3-7.18 m		
mmsebi	-	-	-	-	-	-	-
miprsebi	3.17 hp ; 6.9	1.36 ; 6.9	-	-	-	-	-
mpsebi	-	-	7.40-7.35 m		7.34-7.18 m		

Tabelle 6.3.1.2.: ¹H-NMR-Daten der R₁R₂sebi-liganden (in CD₃CN)

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]									
	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	N-Me	-CH ₂ -Se	Me
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11	-Se-C13H ₃
msebi	154.6	139.3	139.3	123.2	123.2	115.7	115.7	-	19.7 ; 30	4.8 ; 30
iprsebi	154.1	140.0	140.0	122.6	122.6	115.3	115.3	-	30.7 ; 30	-
psebi	153.8	143.3	143.3	122.9	122.9	115.7	115.7	-	24 ; 30	-
mmsebi	153.5	143.3	137.4	123.2	122.7	119.8	110.5	30.4	18.6 ; 30	4.7 ; 30
miprsebi	153.8	143.6	137.0	123.1	122.4	119.3	110.7	30.7	24.6 ; 30	-
mpsebi	153.5	143.5	136.5	123.0	122.5	118.0	110.0	30.2	22.4 ; 30	-

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]							
	IPr	IPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
	-Se-C13H-(CH ₃) ₂	-Se-CH-(C14H ₃) ₂	PhC13	PhC14	PhC18	PhC15	PhC17	PhC16
msebi		-	-	-	-	-	-	-
iprsebi	24.2 ; 30	18.2 ; 30	-	-	-	-	-	-
psebi		-	153.1	133.7	133.7	130.1	130.1	128.3
mmsebi		-	-	-	-	-	-	-
miprsebi	30.6 ; 30	17 ; 30	-	-	-	-	-	-
mpsebi		-	134.0	129.2	129.2	129.1	129.1	127.5

Tabelle 6.3.1.3.: ¹³C-NMR-Daten der R₁R₂sebi-liganden (in CD₃CN)

Ligand	δ [ppm]
msebi	155
iprsebi	357.7
psebi	351.7
mmsebi	135
miprsebi	340
mpsebi	340.3

Tabelle 6.3.1.4.: ⁷⁷Se-NMR-Daten der R₁R₂sebi-liganden (in CD₃CN)

6.3.2. Synthese der Cu(I)-Komplexe aller 6 R₁R₂sebi-liganden

Jeweils 0.268 mmol des entsprechenden R₁R₂sebi-liganden wird unter Schutzgas mit 0.134 mmol [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ in 10 ml absolutem und entgastem Acetonitril gelöst, und das Lösungsmittel durch Abziehen unter Schutzgas entfernt. Weitere Reinigung ist nicht notwendig. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen empfiehlt es sich, diese so rasch wie möglich weiterzuverwenden.

Ligand	m(Cu(CH ₃ CN) ₄)PF ₆ (mg)	m(Ligand) (mg)	Ausbeute (mg)	Ausbeute (%)
msebi	50	60.3	63	72
iprsebi	50	67.9	61	64
psebi	50	77	87	83
mmsebi	50	64.1	68	74
miprsebi	50	71.6	75	75
mpsebi	50	80.7	72	66

Tabelle 6.3.2.1.: Ansätze und Ausbeuten der Cu(I)-R₁R₂sebi-komplexe

Es handelt sich in allen Fällen um farblose oder gelbliche Feststoffe.

Ligand	Summenformel	M _w [g/mol]	ber. C	gef. C	ber. H	gef. H	ber. N	gef. N
msebi	C ₁₈ H ₂₀ CuPF ₆ N ₄ Se ₂	658.81	32.82	31.78	3.06	2.97	8.51	9.18
iprsebi	C ₂₂ H ₂₈ CuPF ₆ N ₄ Se ₂	714.91	36.96	36.85	3.95	3.89	7.84	7.65
psebi	C ₂₈ H ₂₄ CuPF ₆ N ₄ Se ₂	782.95	42.95	42.56	3.09	3.45	7.16	6.86
mmsebi	C ₂₀ H ₂₄ CuPF ₆ N ₄ Se ₂	686.86	34.97	34.75	3.52	3.57	8.16	7.97
miprsebi	C ₂₄ H ₃₂ CuPF ₆ N ₄ Se ₂	742.97	38.81	38.65	4.34	4.39	7.54	7.67
mpsebi	C ₃₀ H ₂₈ CuPF ₆ N ₄ Se ₂	811.01	44.43	43.94	3.48	3.25	6.91	7.05

Tabelle 6.3.2.2.: Elementaranalysen und Ausbeuten der Cu(I)-R₁R₂sebi-komplexe

Die NMR-Daten der Cu(I)-komplexe mit dem entsprechenden Liganden:

Ligand	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]							
	Alle	Alle	Alle	Alle	OMe	Me	Alle	Me
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se	-Se-CH13 ₃
msebi	7,62-7,57 m		7,33-7,28 m		-	-	4,05 s	2,11 s
iprsebi	7,65-7,55 m		7,34-7,27 m		-	-	4,15 s	-
psebi	7,60-7,54 m		7,24-7,18 m		-	-	4,39 s	-
mmsebi	7,65-7,50 m		7,42-7,26 m		-	3,83 s	4,11 s	2,16 s
miprsebi	7,56 d	7,46 d	7,29 t	7,22 t	-	3,80 s	4,06 s	-
mpsebi	7,58-7,52 m		7,20-7,14 m		-	3,73 s	4,42 s; 6,9	-

Ligand	δ [ppm] ; J _{Se-H} [Hz]						
	IPr	IPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
	-Se-CH13-	Se-CH-(CH14 ₃) ₂	PhH14	PhH18	PhH15	PhH16	PhH17
msebi	-	-	-	-	-	-	-
iprsebi	3,37 hp	1,39 d	-	-	-	-	-
psebi	-	-	7,43-7,38 m		7,30-7,25 m		
mmsebi	-	-	-	-	-	-	-
miprsebi	3,24 hp	1,36 d	-	-	-	-	-
mpsebi	-	-	7,30-7,24 m		7,39-7,34 m		

Tabelle 6.3.2.3.: ¹H-NMR-Daten der Cu(I)-R₁R₂sebi-komplexe (in CD₃CN)

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]									
	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	N-Me	-CH ₂ -Se	Me
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11	-Se-C13H ₃
msebi	154.8	129.7	129.7	123.1	123.1	115.1	115.1	-	21.3	6.3
iprsebi	155.6	129.6	129.6	124.6	124.6	116.2	116.2	-	34.6	-
psebi	163.5	130.0	130.0	129.0	129.0	117.8	117.8	-	26	-
mmsebi	137.3	122.9	122.3	118.1	118.1	110.4	110.4	30.3	19.9	6.2
miprsebi	142.6	132.3	129.7	123.6	123.1	119.4	111.0	31.1	32.4	-
mpsebi	155.2	129.6	129.2	123.6	123.1	118.1	110.7	30.5	23.4; 30	-

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]							
	IPr	IPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
	-Se-C13H-	-Se-CH-(C14H ₃) ₂	PhC13	PhC14	PhC18	PhC15	PhC17	PhC16
msebi	-	-	-	-	-	-	-	-
iprsebi	24.4	20.8	-	-	-	-	-	-
psebi	-	-	186	133.5	133.5	129.6	129.6	124.4
mmsebi	-	-	-	-	-	-	-	-
miprsebi	31.2	24.4	-	-	-	-	-	-
mpsebi	-	-	135.9	129.4	129.4	128.6	128.6	128.2

Tabelle 6.3.2.4.: ¹³C-NMR-Daten der Cu(I)-R₁R₂sebi-Komplexe (in CD₃CN)

Ligand	δ [ppm]
msebi	-
iprsebi	-
psebi	-
mmsebi	-
miprsebi	-
mpsebi	309.4

Tabelle 6.3.2.5.: ⁷⁷Se-NMR-Daten der Cu(I)-R₁R₂sebi-Komplexe (in CD₃CN)

Zudem konnten noch Einkristalle des Komplexes **K3**

[Cu(psebi)(psebi deprot.)(CH₃CN)][Cu(psebi)₂][PF₆]₂ isoliert und durch Elementaranalyse in ihrer tatsächlichen Zusammensetzung bestätigt werden.

Dabei wurden für **K3** gefunden:

Kohlenstoff 47.57 (ber. 47.68), Wasserstoff 3.59 (ber. 3.45), Stickstoff 8.66 (ber. 8.63)

6.3.3. Synthese einiger Cu(II)-komplexe zweier R₁R₂sebi-liganden

6.3.3.1. Darstellung von [Cu(II)(msebi)₂Cl]Cl * 2 MeOH

100 mg (0.44 mmol) 2-Methylselenomethyl-1*H*-benzimidazol und 30 mg (0.22 mmol) CuCl₂ werden in 10 ml Methanol durch Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich grüne Einkristalle von [Cu(II)(msebi)₂Cl]Cl * 2 MeOH.

Man erhält 112 mg (Ausbeute 87 %) [Cu(II)(msebi)₂Cl]Cl * 2 MeOH.

EA für C₂₀H₂₈CuCl₂N₄O₂Se₂. **C** 36.10 (ber. 37.02) ; **H** 4.35 (ber. 4.13) ;

N 8.73 (ber. 8.64)

M_w: 648.83 g/mol.

Das BF₄-Salz wurde analog gemacht. Einkristalle erhielt man durch Überschichten der methanolischen Lösung mit Diethylether, sowie Lagern bei -18°C im Kühlschrank.

6.3.3.2. Darstellung von [Cu(II)(msebi)₂(MeOH)]BF₄

100 mg (0.44 mmol) 2-Methylselenomethyl-1*H*-benzimidazol und 52 mg (0.22 mmol) Cu(BF₄)₂ werden in 2 ml Methanol gelöst. Dann wird mit 10 ml Diethylether überschichtet, und die Lösung bei -18 °C stehengelassen. Dabei erhält man grüne Einkristalle von [Cu(II)(msebi)₂(CH₃OH)]BF₄.

Man erhält 56 mg (Ausbeute 35 %) [Cu(II)(msebi)₂(CH₃OH)](BF₄)₂

EA für C₁₈H₂₀CuCl₂N₄Se₂(*CH₃OH). **C** 31.45 (ber. 31.72) ; **H** 3.62 (ber. 3.36) ;

N 11.60 (ber. 7.79)

M_w: 719.50 g/mol.

6.3.3.3. Darstellung von [Cu(II)(psebi)₂Cl₂]

50 mg (0.174 mmol) 2-Phenylselenomethyl-1*H*-benzimidazol und 11.5 mg (0.0871 mmol) CuCl₂ werden in 10 ml Methanol durch Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich grüne Einkristalle von [Cu(II)(psebi)₂Cl₂].

Man erhält 49 mg (Ausbeute 79.6 %) [Cu(II)(psebi)₂Cl₂].

EA für C₂₈H₂₄CuCl₂N₄Se₂. **C** 47.44 (ber. 46.31) ; **H** 3.41 (ber. 3.41) ;

N 7.76 (ber. 7.90) M_w: 708.89 g/mol.

6.3.4. Synthesen der Ag(I)-Komplexe aller 6 R₁R₂sebi-liganden

Jeweils 100 mg des entsprechenden R₁R₂sebi-liganden wird mit der halben molaren Menge an Silbertetrafluoroborat in 5 ml Acetonitril gelöst, gegebenenfalls mussten 5 ml Ethanol zugefügt werden. Dann wurden die offenen Glasgefäße an einem dunklen Ort stengelassen. Dabei konnten farblose Kristalle erhalten werden, deren Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte.

Im Falle der 1-Methyl-R₂sebi-liganden erhielt man lediglich sehr feine Nadeln; daher wurde bei jenen Ag(I)komplexen zusätzlich noch ein Anionenaustausch durchgeführt. Dazu wurden 150 mg Natriumtetraphenylborat zum entsprechenden Ag(I)-Komplex in Ethanol als Lösungsmittel gegeben, und das Lösungsmittel wieder entfernt. Dann wurde durch Extraktion mit trockenem Acetonitril der Ag(I)-Tetraphenylboratkomplex herausgelöst, und die Lösung unter Lichtausschluss in einem offenen Glasgefäß stengelassen. Die hierbei erhaltenen farblosen plättchenförmigen Kristalle konnten nun mittels Röntgendiffraktometrie vermessen werden.

Dabei wurden folgende Ausbeuten erreicht:

Ligand	m(AgBF ₄) (mg)	m(Ligand) (mg)	Ausbeute (mg)	Ausbeute (%)
msebi	86.0	100	104	51
iprsebi	19.3	50	46	67
psebi	17.0	50	38	56
mmsebi	20.3	50	52	73
miprsebi	18.3	50	46	68
mpsebi	16.2	50	42	64

Tabelle 6.3.4.1.: Ansätze und Ausbeuten der Ag(I)-R₁R₂sebi-komplexe

Ligand	Summenformel	M _w [g/mol]	ber. C	gef. C	ber. H	gef. H	ber. N	gef. N
msebi	C ₂₂ H ₂₆ Ag ₂ B ₂ F ₈ N ₆ Se ₂	921.75	28.67	28.12	2.84	2.68	9.12	8.67
iprsebi	C ₂₂ H ₂₈ AgBF ₄ N ₄ Se ₂	701.08	37.69	37.50	4.03	4.16	7.99	8.40
psebi	C ₂₈ H ₂₄ AgBF ₄ N ₄ Se ₂	769.11	42.73	42.20	3.33	3.31	6.87	7.12
mmsebi	C ₂₀ H ₂₄ AgBF ₄ N ₄ Se ₂	673.02	35.69	36.56	3.59	3.67	8.32	8.49
miprsebi	C ₂₄ H ₃₂ AgBF ₄ N ₄ Se ₂	729.13	39.52	38.12	4.42	4.24	7.68	7.45
mpsebi	C ₃₀ H ₂₈ AgBF ₄ N ₄ Se ₂	797.16	45.20	43,80	3.54	3,52	7.03	7,52

Tabelle 6.3.4.2.: Elementaranalysen der Ag(I)-R₁R₂sebi-komplexe

Die NMR-Daten der Ag(I)-Komplexe mit dem entsprechenden Liganden:

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]							
	Alle	Alle	Alle	Alle	OMe	Me	Alle	Me
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -Se	-Se-CH13 ₃
msebi*	7,58-7,52 m		7,25-7,22 m		-	-	4,14 s ; 6,9	2,21 s ; 6,9
iprsebi	7,62-7,5 m		7,39-7,25 m		-	-	4,22 s ; 6,9	-
psebi	7,6-7,5 m		7,32-7,28 m		7,85 s	-	4,43 s ; 6,9	-
mmsebi	7,6-7,4 m		7,35-7,20 m		-	3,82 s	4,20 s ; 6,9	2,30 s ; 6,9
miprsebi	7,6-7,4 m		7,39-7,23 m		-	3,83 s	4,21 s ; 6,9	-
mpsebi	7,6 - 7,57 m	7,52 - 7,48 m	7,30 - 7,29 m	7,29 - 7,27 m	-	3,65 s	4,43 s ; 6,9	-

* zusätzlich sieht man ein Singulett des an das Ag⁺ koordinierten CH₃CN bei 1.96

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-H}}$ [Hz]						
	IPr	IPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
	-Se-CH13-	-Se-CH-(CH14 ₃) ₂	PhH14	PhH18	PhH15	PhH16	PhH17
msebi	-	-	-	-	-	-	-
iprsebi	3,47 hp ; 6,9	1,45 d ; 6,9	-	-	-	-	-
psebi	-	-	7,6-7,5 m		7,36-7,32 m		
mmsebi	-	-	-	-	-	-	-
miprsebi	3,53 hp ; 6,9	1,45 d ; 6,9	-	-	-	-	-
mpsebi	-	-	7,52-7,48 m		7,39-7,34 m		

Tabelle 6.3.4.3.: ¹H-NMR-Daten der Ag(I)-R₁R₂sebi-Komplexe (in CD₃CN)

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]									
	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	Alle	N-Me	-CH ₂ -Se	Me
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11	-Se-C13H ₃
msebi*	154	138.8	138.8	123.1	123.1	117.5	117.5	-	23.4 ; 30	9.6 ; 30
iprsebi	156	136.2	136.2	126.7	126.7	120.2	120.2	-	34.2 ; 30	-
psebi	153.4	132.5	130.3	129.5	129.1	124.4	118.6	-	25.9 ; 30	-
mmsebi	154	141.3	136.8	125.2	124.6	119.2	112	31.9	22.1 ; 30	10.0 ; 30
miprsebi	153.8	140.9	136.8	125	124.3	119.8	112	37.2	31.8 ; 30	-
mpsebi	153.3	140.3	130	127.3	124.5	118.6	111.5	31.1	25.2 ; 30	-

* hier musste CD₃NO₂ als Lösungsmittel verwendet werden

Ligand	δ [ppm] ; $J_{\text{Se-C}}$ [Hz]							
	IPr	IPr	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
	-Se-C13H-	-Se-CH-(C14H ₃) ₂	PhC13	PhC14	PhC18	PhC15	PhC17	PhC16
msebi*	-	-	-	-	-	-	-	-
iprsebi	26.1 ; 30	23.6 ; 30	-	-	-	-	-	-
psebi	-	-	182.7	133.9	133.9	130.1	130.1	127.7
mmsebi	-	-	-	-	-	-	-	-
miprsebi	24.8 ; 30	21.0 ; 30	-	-	-	-	-	-
mpsebi	-	-	183.3	134.6	134.6	130.7	130.7	124.2

* hier musste CD₃NO₂ als Lösungsmittel verwendet werden

Tabelle 6.3.4.4.: ¹³C-NMR-Daten der Ag(I)-R₁R₂sebi-komplexe (in CD₃CN)

Ligand	δ [ppm]
msebi*	136
iprsebi	310
psebi	330.1
mmsebi	113
miprsebi	284
mpsebi	328.1

* hier musste CD₃NO₂ als Lösungsmittel verwendet werden

Tabelle 6.3.4.5.: ⁷⁷Se-NMR-Daten der Ag(I)-R₁R₂sebi-komplexe (in CD₃CN)

6.3.5. Synthesen der Bis(1H-benzimidazolyl)bis(thioether)-liganden

6.3.5.1. Darstellung von 1,6-Bis(2-1H-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan (BBDH)

0.67 ml (8 mmol) Ethandithiol werden in 30 ml trockenem und Acetonitril unter Schutzgas mit 600 mg (8mmol) einer NaH/Paraffin-Mischung (60%NaH/40%Paraffin) deprotoniert; dabei entsteht H₂. Das deprotonierte Dithiol fällt als weißer Niederschlag aus.

Dazu gibt man 2.5 g (15 mmol) 2-Chloromethyl-1H-benzimidazol, suspendiert in Acetonitril hinzu. Man lässt die Mischung nun unter Rückfluss und Umrühren für 10 h reagieren.

Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel, und reinigt die Substanz durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol 1:1, Kieselgel 60, 10 cm Säulenhöhe). Das Produkt hat einen R_F-Wert von 0.3.

Man erhält 1.5 g (4.23 mmol, Ausbeute: 52.9 %) farbloses 1,6-Bis(2-1*H*-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan, nach Reedijk et. al. BBDH (**Bisbenzimidazolyl**dithiohexane)^[12] genannt.

6.3.5.2. Darstellung von 1,6-Bis(*N*-methyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan (BMBDH)

3.3 ml (40 mmol) Ethandithiol werden in 100 ml trockenem THF unter Schutzgas mit 9 g (80 mmol) Kalium-*tert*-butylat deprotoniert; nach 15 Minuten Reaktionszeit werden noch 100 mg 18-Krone-6 (0.378 mmol) und 100 mg NaBH₄ (2.64 mmol) zugegeben. Das deprotonierte Dithiol fällt als weißer Niederschlag aus.

Dann gibt man 14.35 g (79.7 mmol) 2-Chloromethyl-1-methyl-1*H*-benzimidazol, suspendiert in THF hinzu. Man lässt die Mischung nun unter Umrühren 10 h reagieren. Danach erhitzt man für 1 Stunde unter Rückfluß.

Zur Aufarbeitung filtriert man den Niederschlag ab, und wäscht ihn einmal mit 50 ml einer 1:1 Mischung von Dichlormethan und Isopropanol.

Man erhält 5.2 g (13.6 mmol; Ausbeute: 34.0 %) farbloses 1,6-Bis(2-1*H*-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexan, nach Reedijk et. al. BMBDH (**Bismethylbenzimidazolyl**dithiohexane)^[13] genannt.

6.3.5.3. Darstellung von 1,7-Bis(2-carboxyl)-2,6-dithiaheptan

10 ml (0.1 mol) Propandithiol werden in einer Mischung aus 250 ml dest. Wasser und 50 ml Ethanol mit 18 g (0.45 mol) NaOH deprotoniert; nach 5 Minuten Rühren werden 23.6 g (0.25 mol) Chloressigsäure hinzugegeben, und die Mischung für 10 Stunden gerührt.

Zur Aufarbeitung entfernt man die Lösungsmittel, gibt 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml Ethanol hinzu und filtriert das gebildete NaCl ab. Die Lösung wird mit Diethylether extrahiert; nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum erhält man 18 g eines farblosen, hochviskosen Öls. Als Hauptverunreinigung ist 1,14-Bis(2-carboxyl)-3,7,8,12-tetrathiadodecan entstanden.

Da die Trennung sehr schwierig ist, wird das Gemisch weiterverwendet.

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 5.8 s. sehr breit [2 Carboxyl-H]; δ = 4.2-4.07 m [2-3 H]; δ = 3.28-3.19 m [6-7 H]; δ = 2.8-2.6 m [4-5 H]; δ = 1.95-1.78 [2-3 H]; δ = 1.32-1.14 [3-4 H]

¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 175.2; δ = 173.4; δ = 62.8; δ = 34.5; δ = 32.3; δ = 29.4; δ = 15.8

6.3.5.4. Darstellung von 1,7-Bis(2-1*H*-benzimidazolyl)-2,6-dithiaheptan (BBDHp)

9 g (ca. 20 mmol) einer Mischung aus 1,7-Bis(2-carboxyl)-2,6-dithiaheptan und 1,12-Bis(2-carboxyl)-3,7,8,12-tetrathiadodecan werden mit 8.65 g (80 mmol) 1,2-Phenylendiamin unter Schutzgas in 30 ml 6N Salzsäure unter Rückfluß für 10 Stunden erhitzt.

Zur Aufarbeitung gibt man 25 ml konzentrierte Ammoniaklösung hinzu, und verwirft die wässrige Phase. Das zurückbleibende dunkle Öl wird durch Säulenchromatographie gereinigt (zunächst mit reinem Ethylacetat, nach der ersten Fraktion mit Ethylacetat/Ethanol-Mischung (1:3), Kieselgel 60, Säulenlänge 15 cm).

Man erhält 0.5 g (1.356 mmol; Ausbeute: 6.8 %) farbloses 1,7-Bis(2-1*H*-benzimidazolyl)-2,6-dithiaheptan, nach Reedijk et. al. BBDHp (**Bisbenzimidazolyl**dithioheptane)^[14] genannt.

6.3.5.5. Darstellung von 1,7-Bis(N-methyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (BMBDHp)

9 g einer Mischung aus (ca. 20 mmol) 1,7-Bis(2-carboxyl)-2,6-dithiaheptan und 1,12-Bis(2-carboxyl)-3,7,8,12-tetrathiadodecan werden mit 9 ml (9.77 g, 80 mmol) N-methyl-1,2-phenylendiamin unter ausströmendem Schutzgas bei 180°C erhitzt. Man erhitzt bis zum Ende der Wasserdampfentwicklung, das Produkt liegt danach als dunkle Schmelze vor.

Zur Aufarbeitung löst man die Schmelze in 20 ml konzentrierter Salzsäure, und fällt das Produkt durch Neutralisation mit Ammoniaklösung wieder aus. Der erhaltene Feststoff muss nun mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: zunächst Ethylacetat, dann Ethylacetat/Ethanol 3:1, Kieselgel 60, 10 cm Säulenlänge) gereinigt werden.

Man erhält 0.5 g (1.261 mmol; Ausbeute: 6.3 %) farbloses 1,7-Bis(N-methyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan, welches nach Reedijk et. al. BMBDHp (**Bismethylbenzimidazolyl**dithioheptane)^[15] genannt.

Die Elementaranalysen und Massenpeaks der B(m)BDH(p)-Liganden sind:

Ligand	Summenformel	M _w [g/mol]	gef. C	ber. C	gef. H	ber. H	gef. N	ber. N
BBDH	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ S ₂	354.49	60.66	60.99	5.14	5.12	15.94	15.8
BMBDH	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ S ₂	382.55	62.3	62.79	5.84	5.8	14.61	14.65
BBDHp	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ S ₂	368.11	61.71	61.92	5.64	5.47	15.16	15.2
BMBDHp	C ₂₁ H ₂₄ N ₄ S ₂	396.57	62.59	63.6	6.18	6.1	13.57	14.13

Ligand	Massspektrum[H ⁺ /Na ⁺ /Cu ⁺]
BBDH	355,10 / 377,10 / 417,0
BMBDH	383,10 / 405,1 / 445,05
BBDHp	368,1 / - / 431,04
BMBDHp	396,14 / 419,13 / 459,07

Tabelle 6.3.5.1.: Elementaranalysen und Massenspektrum der B(m)BDH(p)-liganden

Die NMR-Daten der Liganden sind:

Ligand	δ [ppm]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -S-
BBDH (CD ₃ CN)	7,67-7,52 m		7,29-7,16 m		-	-	3,96 s
BMBDH (CD ₂ Cl ₂)	7,62 d	7,40-7,16 m			-	3,76 s	3,97 s
BBDHp (CD ₃ CN)	7,58-7,49 m		7,27-7,15 m		9,7 s	-	3,92 s
BMBDHp (CD ₂ Cl ₂)	7,64 d	7,33 d	7,26 t	7,21 t	-	3,76 s	3,91 s

Ligand	δ [ppm]	
	-S-CH13 ₂ -	-CH14 ₂ -
BBDH (CD ₃ CN)	2,71 s	-
BMBDH (CD ₂ Cl ₂)	2,75 s	-
BBDHp (CD ₃ CN)	2,56 t	2,21 qin
BMBDHp (CD ₂ Cl ₂)	2,57 t	1,83 qin

Tabelle 6.3.5.2.: ¹H-NMR-Daten der B(m)BDH(p)-liganden (in versch. Lösungsmitteln)

Ligand	δ [ppm]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11
BBDH (CD ₃ OD)	150.8	141.3	141.3	127.9	127.9	113.6	113.6	-	31.9
BMBDH (CD ₂ Cl ₂)	150.6	141.9	135.7	122.9	122.3	119.3	109.3	29.7	31.1
BBDHp (CD ₃ OD)	153.4	132.4	132.4	127.7	127.7	115	115	-	32.1
BMBDHp (CD ₂ Cl ₂)	151.2	136.3	142.2	121.8	122.5	109.2	119.2	30	30.2

Ligand	δ [ppm]	
	C13	C14
BBDH (CD ₃ OD)	26.5	-
BMBDH (CD ₂ Cl ₂)	27.5	-
BBDHp (CD ₃ OD)	29.6	26.9
BMBDHp (CD ₂ Cl ₂)	28.6	27.5

Tabelle 6.3.5.3.: ¹³C-NMR-Daten der B(m)BDH(p)-liganden (in versch. Lösungsmitteln)

6.3.6. Synthesen der Cu(I)-Komplexe der Bis(1H-benzimidazolyl)bis(thioether)-liganden

Jeweils 100 mg des entsprechenden Doppelthioether-1H-benzimidazol-liganden wird mit der äquimolaren Menge an [Cu(CH₃CN)₄]⁺A⁻ (A⁻ = BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, PF₆⁻) in 50 ml Acetonitril gelöst, und das Lösungsmittel durch Abziehen zur Trockne unter Schutzgas entfernt. Dabei konnten die Cu(I)-Komplexe als farblose, feinkristalline Pulver erhalten werden.

Man erhält folgende Ausbeuten an Cu(I)-komplexen der B(m)BDH(p)-liganden:

Ligand	m(Cu(CH ₃ CN) ₄)PF ₆ [mg]	m(Ligand) [mg]	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]
BBDH	105	100	141	88.9
BMBDH	97	100	132	85.6
BBDHp	101	100	143	91.4
BMBDHp	94	100	130	95.6

Tabelle 6.3.6.1.: Ansätze und Ausbeuten der Cu(I)-B(m)BDH(p)-komplexe

Die Elementaranalysen und Massenpeaks sind wie folgt:

Ligand	Summenformel	MW[g/mol]	gef. C	ber. C	gef. H	ber. H	gef. N	ber. N
BBDH	C ₁₈ H ₁₈ CuF ₆ N ₄ PS ₂	563.01	38.59	38.40	3.45	3.22	10.75	9.95
BMBDH	C ₂₀ H ₂₂ CuF ₆ N ₄ PS ₂	591.06	40.41	40.64	3.75	3.46	9.55	9.48
BBDHp	C ₁₉ H ₂₀ CuF ₆ N ₄ PS ₂	577.03	40.61	40.64	3.62	3.75	9.01	9.48
BMBDHp	C ₂₁ H ₂₄ CuF ₆ N ₄ PS ₂	605.08	41.65	41.68	4.27	4.01	8.97	9.26

Ligand	Massenspektrum
BBDH	417.01
BMBDH	455.07
BBDHp	431.05
BMBDHp	459.07

Tabelle 6.3.6.2.: *Elementaranalysen und Massenspektren der Cu(I)-B(m)BDH(p)-komplexe*

Die NMR-Daten der Cu(I)-B(m)BDH(p)-komplexe sind:

Ligand	δ [ppm]						
	H5	H8	H6	H7	N-H10	N-CH10 ₃	-CH11 ₂ -S-
BBDH(CD ₃ CN)	7,70-7,52 m		7,34-7,22 m		10,5 s	-	4,14 s
BMBDH(CD ₂ Cl ₂)	7,64 d	7,36 d	7,29 t	7,24 t	-	3,78 s	3,99 s
BBDHp(CD ₃ CN)	7,68-7,58 m		7,40-7,30 m		10,98 s	-	4,16 s
BMBDHp(CD ₂ Cl ₂)	7,60 d	7,53 d	7,42 t	7,32 t	-	3,92 s	4,18 s

Ligand	δ [ppm]	
	-S-CH13 ₂ -	-CH14 ₂ -
BBDH(CD ₃ CN)	2,99 s	-
BMBDH(CD ₂ Cl ₂)	2,78 s	-
BBDHp(CD ₃ CN)	2,82 t	2,06 qin
BMBDHp(CD ₂ Cl ₂)	2,97 t	2,23 qin

Tabelle 6.3.6.3.: *¹H-NMR-Daten der Cu(I)-B(m)BDH(p)-komplexe*

Ligand	δ [ppm]								
	C2	C4	C9	C5	C8	C6	C7	C10	C11
BBDH (CD ₃ OD)	153.6	141.6	141.6	123.6	123.6	115.4	115.4	-	33.4
BMBDH (CD ₂ Cl ₂)	152.6	139.5	136	123.9	123.1	117.9	110.7	30.2	33.6
BBDHp (CD ₃ OD)	153.5	141.1	141.1	124.1	124.1	114.2	114.2	-	32.1
BMBDHp (CD ₂ Cl ₂)	153	139.9	136.4	124.6	124	119	110.9	31.1	34

Ligand	δ [ppm]	
	C13	C14
BBDH (CD ₃ OD)	29.6	-
BMBDH (CD ₂ Cl ₂)	29	-
BBDHp (CD ₃ OD)	29.3	24.6
BMBDHp (CD ₂ Cl ₂)	29.4	24.5

Tabelle 6.3.6.4.: ¹³C-NMR-Daten der Cu(I)-B(m)BDH(p)-komplexe

6.3.7. Synthese des Bis-1H-benzimidazol-bisthioetherliganden BisBIBisT-amin

(N-(1H-benzimidazol-2-yl)methyl-N-({1-[2(ethylsulfanyl)ethyl]-1H-benzimidazol-2-yl}methyl)- 2-(ethylsulfanyl)ethanamine)

6.3.7.1. Darstellung von Bis(N-(1H-benzimidazol-2-yl)methyl)methanamin

40.4 g (0.4 mol) 1,2-Phenylendiamin werden unter strömendem Schutzgas mit 26.6 g (0.2 mol) Iminodiessigsäure und 6 g saurem Al₂O₃ als Katalysator bei 200°C geschmolzen. Das bei der Reaktion entstehende Wasser tritt als Dampf mit dem Schutzgas aus dem Kolben aus. Sobald die Wasserdampfentwicklung endet, lässt man das Produkt abkühlen.

Zur Aufarbeitung löst man die Schmelze in 200 ml warmer, 4 molarer Salzsäure und filtriert den Katalysator ab. Beim Abkühlen kristallisiert ein blau-weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mittels Waschen mit 300 ml konz. Kalilauge (56 g KOH / 300 ml Wasser) neutralisiert wird. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser erhält man sauberes Bis(N-(1H-benzimidazol-2-yl)methyl)methanamin.

Man erhält 20.2 g (0.073 mol; Ausbeute 36.5 %) beigefarbenes Bis(N-(1H-benzimidazol-2-yl)methyl)methanamin.

EA für C₁₅H₁₆N₅: **C** 69.14 (ber. 69.29) ; **H** 5.56 (ber. 5.45) ; **N** 25.08 (ber. 25.25)

M_w: [277.32 g/mol]

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 7.56-7.47 m [**H**5,8 des 1*H*-Benzimidazolrings]

δ = 7.23-7.12 m [**H**6,7 des 1*H*-Benzimidazolrings]

δ = 4.08 s [1*H*-Benzimidazol-CH₂-NH]

¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 154.9 [**C**2]; δ = 139.5 [**C**4,9]; δ = 123.6 [**C**5,8]; δ = 115.7 [**C**6,7];

δ = 47.4 [1*H*-Benzimidazol-CH₂-NH]

6.3.7.2. Darstellung von (*N*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl)-*N*-({1-[2-(ethylsulfanyl)ethyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}methyl)-2-(ethylsulfanyl)ethanamin = BisBIBisT-amin

7.04 g (0.0254 mol) Bis(*N*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl)methanamin wird in 100 ml absolutem Dimethylformamid mit 6.353 g (0.051 mol) 2-Ethylthioethylchlorid und 100 mg Tetraethylammoniumiodid als Katalysator sowie 2.4 g (0.029 mol) trockenem Natriumcarbonat als Base unter Schutzgas bei 100°C für 3 Tage umgerührt.

Aufarbeitung erfolgt durch Entfernen des Lösungsmittels. und Reinigung durch Säulenchromatographie (Laufmittel reines Ethylacetat, Kieselgel 60, Säulenlänge 10 cm). Der R_F-Wert des Produkts liegt bei 0.7.

Man erhält 0.96 g (2.11 mmol; Ausbeute 8.3 %) farbloses (*N*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl)-*N*-({1-[2-(ethylsulfanyl)ethyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl}methyl)-2-(ethylsulfanyl)ethanamin.

EA für C₂₄H₃₁N₅S₂: **C** 63.49 (ber. 63.54) ; **H** 6.84 (ber. 6.89) ; **N** 15.64 (ber. 15.44)

M_w: [453.67 g/mol]

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.83 d [**H**8]; δ = 7.68-7.63 m [**H**20,23]; δ = 7.46 d [**H**5];

δ = 7.37-7.29 m [**H**6,7]; δ = 7.27-7.20 m [**H**21,22]; δ = 4.56 t [**H**10]; δ = 4.07 s [**H**15];

δ = 3.82 s [**H**16]; δ = 3.07 t [**H**25]; δ = 2.96-2.82 m [**H**11,13]; δ = 2.62-2.51 m [**H**26,**H**28];

δ = 1.27 t [**H**14]; δ = 1.23 t [**H**29]

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 153.06 [**C**2]; δ = 153.04 [**C**17]; δ = 142.69 [**C**9,19];

δ = 136.41 [**C**9,24]; δ = 124.31 [**C**8,20]; δ = 123.65 [**C**5,23]; δ = 119.75 [**C**7,21]; δ = 111.32

[**C**6,22]; δ = 55.3 [**C**10]; δ = 52.75 [**C**16]; δ = 45.20 [**C**25]; δ = 31.95 [**C**11]; δ = 29.8 [**C**26];

δ = 27.08 [**C**13]; δ = 26.55 [**C**28]; δ = 15.07 [**C**14]; δ = 14.97 [**C**29]

Massenspektrum (ESI): Molekülpeak + H⁺ bei 454.21, Molekülpeak + Na⁺ bei 476.19.

**6.3.7.3. Darstellung von [Cu(II)(*N*-(1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl)-*N*-({1-[2(ethylsulfanyl)ethyl]-1*H*-benzimidazol-2-yl)methyl}-2-(ethylsulfanyl)ethanamin)] BF₄
= [Cu(II)(BisBIBisT-amin)]BF₄**

300 mg (0.95 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ sowie 420 mg (0.93 mmol) BisBIBisT-amin werden unter Argonatmosphäre in der Glovebox in einen Kolben gegeben. Dann wird, außerhalb der Glovebox, unter Argonatmosphäre absolutes Dichlormethan durch Einkondensieren unter externer Kühlung mit flüssigem Stickstoff hinzugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur über Nacht hat sich die Lösung tiefgrün verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen.

Man erhält 552 mg (0.914 mmol, Ausbeute 98.2 %) tiefgrünes [Cu(II)(BisBIBisT-amin)]BF₄ anstatt des erhofften Cu(I)-Salzes.

EA für C₂₄H₃₁BCuF₄N₅S₂: **C** 48.01 (ber. 47.72); **H** 5.23 (ber. 5.17); **N** 11.39 (ber. 11.59)

M_w: [604.02] g/mol

Massenspektrum (ESI): Molekülpeak + Cu⁺ bei 516.14.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.86-7.43 m [**H8,H20,H23,H5**];

δ = 7.37-7.16 m [**H6,H7,H21,H22**];

(paramagnetisch δ = 4.8-3.73 m [**H10,H15,H16**];

durch Spuren δ = 3.24- 2.34 m [**H25,H11,H13,H26,H28**]

von Cu²⁺) δ = 1.25-1.11 m [**H14,H29**]

KAPITEL 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektrochemischen, spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von Komplexen der beiden Münzmetalle Kupfer und Silber mit verschiedenen gemischten Benzimidazol-selenoether- und Benzimidazolthioetherliganden untersucht.

In Kapitel 2 werden Komplexe mit 6 biorelevanten Liganden vom Typ 1- R_1 -2- R_2 selenomethyl-1*H*-benzimidazol vorgestellt, wobei R_1 für eine Methylgruppe oder einen Wasserstoffrest stehen kann und R_2 für eine Methyl-, eine Isopropyl oder eine Phenylgruppe stehen kann. Die Imidazol-Stickstoff- und Selenoetherreste sind in ihrer Struktur den Aminosäureresten Histidin und Selenomethionin nachempfunden.

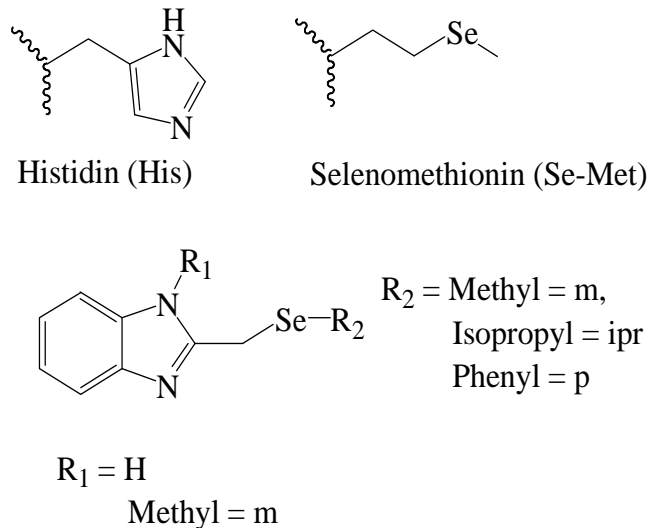


Abbildung 7.1.: Die 6 Liganden *msebi* ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$), *mmsebi* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$), *psebi* ($R_1 = H$, $R_2 = Ph$), *mpsebi* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = Ph$), *iprsebi* ($R_1 = H$, $R_2 = \text{isopropyl}$) und *miprsebi* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = \text{isopropyl}$) sowie die Aminosäuren Histidin und Selenomethionin

Mit den Liganden konnten niedermolekulare Modellsysteme für selenhaltige Typ 1-Kupferzentren der „blauen“ Kupferproteine synthetisiert und untersucht werden. Nach dem heutigem Stand des Wissens gibt es keinen Mechanismus, der gezielt Selenomethionin in Proteine einbauen kann, so dass Selenoproteine aufgrund der geringen Selenkonzentration nur zu einem geringen Anteil in der Natur auftauchen.

Im derartig modifizierten Enzym binden zwei Histidinreste mit Stickstoffdonoren, ein Cysteinrest mit einer Thiolatgruppe und ein Selenomethioninrest mit Selenoetherdonor an das Metallzentrum.

Durch die Verwendung der 1-R₁-2-R₂selenomethyl-1*H*-benzimidazolliganden wird die Umgebung des aktiven Zentrums im Enzym mit Einschränkungen simuliert. Die Thiolatgruppe des Proteins ist hierbei durch einen zweiten, schwächeren Selenoetherdonor ersetzt. Am Selendonor werden durch Verwendung der Reste Methyl, Isopropyl und Phenyl verschiedene sterische und elektronische Effekte auf das Metallzentrum ausgeübt, zudem kann durch Variation des Rests am nicht-kordinierenden Stickstoff des 1*H*-Benzimidazols dessen amphoterer Charakter ermöglicht (über N-H) oder ausgeschlossen werden (über N-CH₃). Die Strukturen der Modellverbindungen zeigen eine relativ lineare Koordination der Stickstoffatome, mit in allen Fällen sehr ähnlichen Abständen unabhängig von der Oxidationsstufe. Beim Übergang von Cu^{+I} zu Cu^{+II} finden die strukturellen Veränderungen vor allem im Se-Cu-Se-Teil statt. Als Besonderheit wird im Falle des Komplexes [Cu(psebi)₂]PF₆*CH₃CN eine Selen-Selenwechselwirkung zwischen den beiden an das Kupferzentrum koordinierten Selendonoren beobachtet.

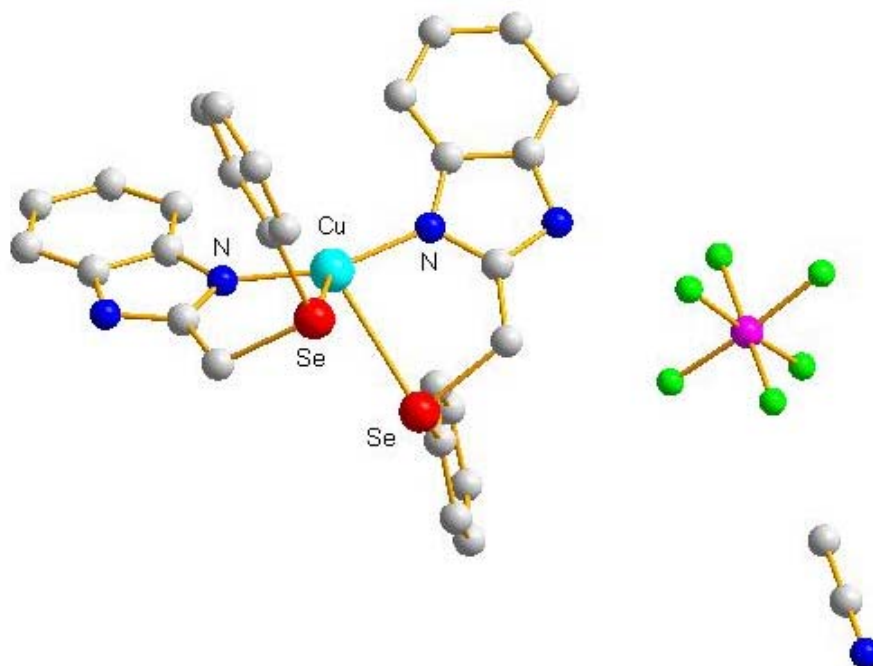


Abbildung 7.2: Molekülstruktur des Komplexes [Cu(psebi)₂]PF₆*CH₃CN

Alle Cu(I)-Komplexe lassen sich reversibel oxidieren. Je stärker die sterische Abschirmung des Kupferzentrums, um so besser ist das Elektronentransferverhalten der Komplexe. Ihre Halbstufenpotentiale liegen nicht im Bereich für typisch biologische Systeme, sondern um etwa 0.4 V anodisch verschoben.

In Kapitel 3 wird das bereits von Reedijk et. al. ^[9,10,11,12] synthetisiertes und strukturell untersuchte Modellsystem für Typ 1-Kupferproteine auf seine elektrochemischen und potentiellen katalytischen Eigenschaften hin untersucht.

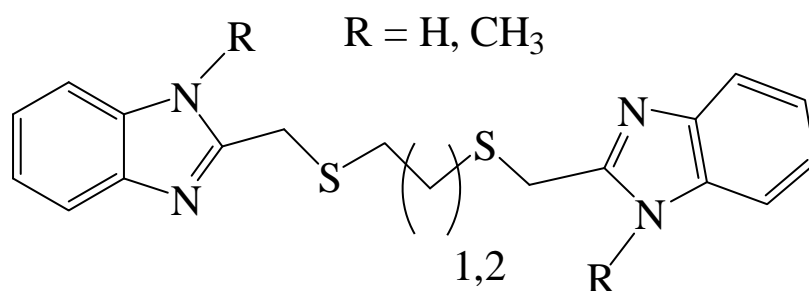


Abbildung 7.3.: Von Reedijk et al. verwendete Ligandensysteme^[9,10,11,12]

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2 beschriebenen Liganden werden hier vierzählige Chelatliganden verwendet, die alle 4 für die Koordination von Kupfer(I) notwendigen Donoratome enthalten. Man kann sie als schwefelhaltige „Dimere“ der in Kapitel 2 verwendeten Liganden betrachten. Dadurch ergibt sich eine geringere Flexibilität der Liganden um das Kupferzentrum, sowie eine stärkere sterische Abschirmung. Die Variation des Spacers zwischen den beiden Thioetherschwefeldonoren wirkt sich entscheidend auf die Elektronentransfereigenschaften der Cu(I)-Komplexe aus. Die mit einem Propylspacer versehenen beiden Komplexe [Cu(BBDHp)]PF₆ und [Cu(BMBDHp)]PF₆ zeichnen sich durch wesentlich kleinere Peakpotentialabstände als die mit einem Ethylspacer versehenen Komplexe [Cu(BBDH)]PF₆ und [Cu(BMBDH)]PF₆. Katalysetests unter Verwendung von Cyclohexen als Substrat sowie Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxid und den vier Cu(I)-Komplexen haben keine spezifische katalytische Aktivität gezeigt. Vielmehr wird deutlich, dass Cu in jedweder Form, eine langsame Oxidation des Cyclohexens zu Cyclohexen-2-ol und Cyclohexen-2-on bewirkt.

In Kapitel 4 werden Silber(I)-Komplexe der in Kapitel 2 vorgestellten 1-R₁-2-R₂selenomethyl-1*H*-benzimidazolliganden vorgestellt und mit ihren Cu(I)-Analogen verglichen. Dabei zeigt sich eine wesentlich stärker ausgeprägte Affinität des Selendonors zum Ag(I) als zum Cu(I). Im Falle des Komplexes [Ag₂(msebi)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ wird ein Zweikernkomplex gebildet, mit einer ungewöhnlichen Ag-Ag-Wechselwirkung.

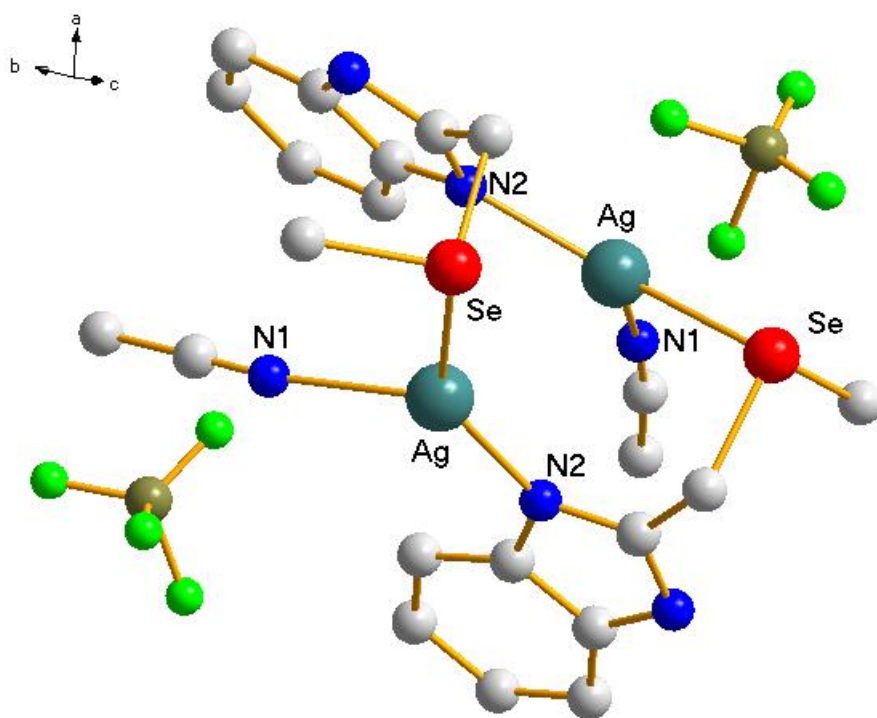


Abbildung 7.4.: Kristallstruktur von [Ag(I)(msebi)(CH₃CN)]₂(BF₄)₂

In Kapitel 5 wurde der neue N,N,N,S,S-Skorpionsligand BisBiBisT-amin synthetisiert, der mit Kupfer(I) als Modellverbindung für das aktive Zentrum des ungewöhnlichen Kupferproteins PHM dienen soll.^[14]

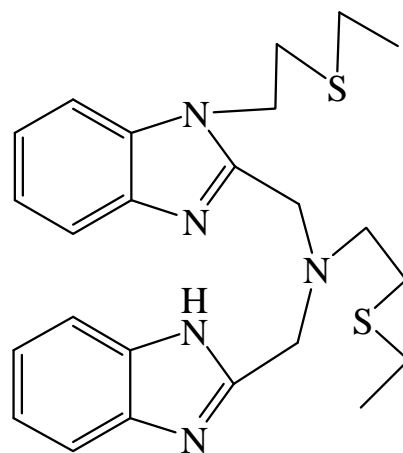


Abbildung 7.5.: der neuer N,N,N,S,S-Skorpionsligand BisBiBisT-amin

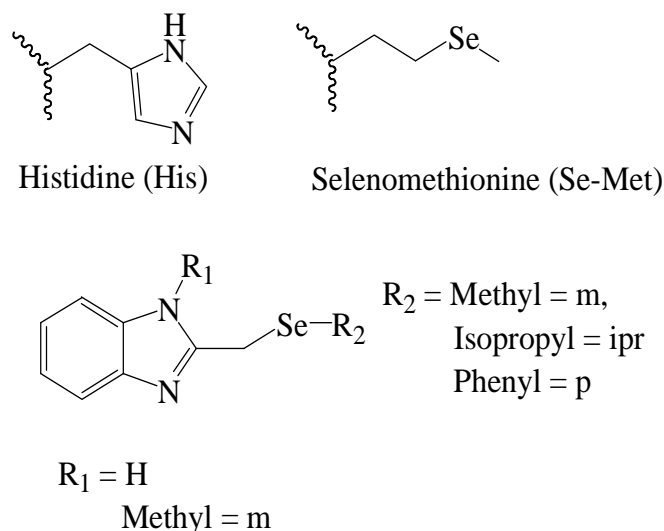
Der Cu(I)(BisBiBisT-amin)-Komplex ist äußerst oxidationsempfindlich, man erhält als Produkt den Cu(II)(BisBiBisT-amin)-Komplex. Dies ist bemerkenswert, da in allen anderen hier betrachteten Fällen bei der Oxidation des Cu(I)-Komplexes mit Luft NICHT der Cu(II)-Komplex mit demselben Liganden erhalten wurde, sondern statt dessen andere Cu(II)-Komplexe, die Abbau- bzw. Oxidationsprodukte des ursprünglichen Liganden in ihrer Koordinationssphäre haben.

CHAPTER 8

Summary

In the work presented here, the electrochemical, spectroscopic and structural aspects of coinage metal complexes (copper and silver) with different benzimidazole-selenoether and benzimidazole-thioether ligands have been investigated.

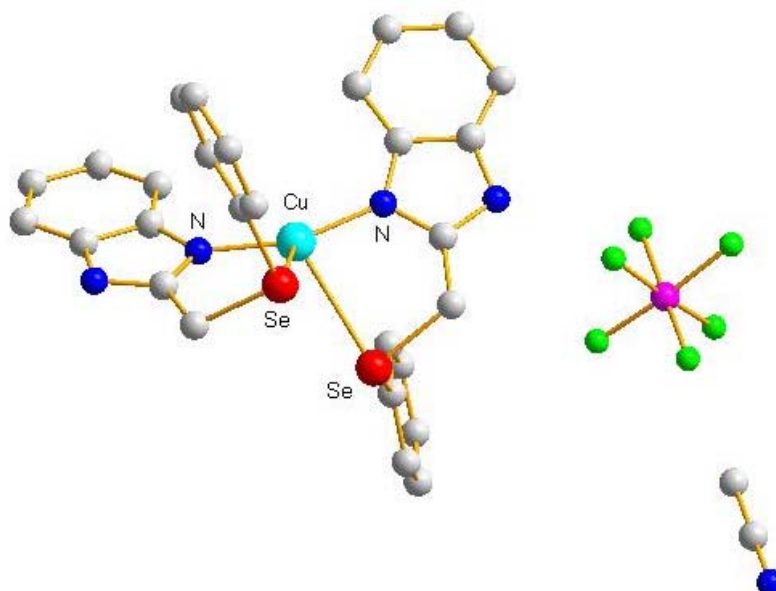
In the second chapter a series of complexes with biologically relevant ligands of the 1- R_1 -2- R_2 -selenomethyl-1*H*-benzimidazole type is presented, in which the R_1 -group can be either a hydrogen or a methyl residue, and R_2 either a methyl, an isopropyl or a phenyl residue. The imidazole and selenoether functions are considered as structural mimics for the amino acids histidine and selenomethionine.



Picture 8.1.: The ligands *msebi* ($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$), *mmsebi* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$), *psebi* ($R_1 = H$, $R_2 = Ph$), *mpsebi* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = Ph$), *iprsebi* ($R_1 = H$, $R_2 = \text{isopropyl}$) and *miprsebi* ($R_1 = CH_3$, $R_2 = \text{isopropyl}$) and the amino acids histidine und selenomethionine

With the help of those ligands, low-molecular model systems for thus modified type 1-copper centers in “blue” copper proteins were synthesized and characterized.

According to current knowledge, no mechanism is known that allows the selective incorporation of selenomethionine into a protein. Thus, selenoproteins with selenomethionine in their active centers are rare products of coincidence because of the low concentration of selenium in the biosphere. In the enzyme, two histidine residues bind as nitrogen donors, a cysteine as thiolate donor, and a methionine as a thioether donor to the copper metal center. By use of 1- R_1 -2- R_2 -selenomethyl-1*H*-benzimidazole ligands, the environment of the active center is emulated with some restrictions. The thiolate group in the original protein is replaced by a second selenoether donor. By using either a methyl, an isopropyl or a phenyl group as the organic residue of the selenoether unit, different sterical and electronic influences on the copper center can be exercised. Additionally, by variation of the residue at the first position of the 1*H*-benzimidazole, the amphoteric character of the ligand can be enhanced (by using 1-*H*-1*H*-benzimidazole), or it can act as a base only (by using 1-methyl-1*H*-benzimidazole). The structures of the model complexes all show a linear coordination of the nitrogen donors, with very similar distances independent of the oxidation state. Upon changes in the oxidation states, the structural differences all occur in the Se-Cu-Se part. In the case of the complex $[Cu(psebi)_2]PF_6 \cdot CH_3CN$, a selenium-selenium interaction is observed between the donors coordinated around the copper center.

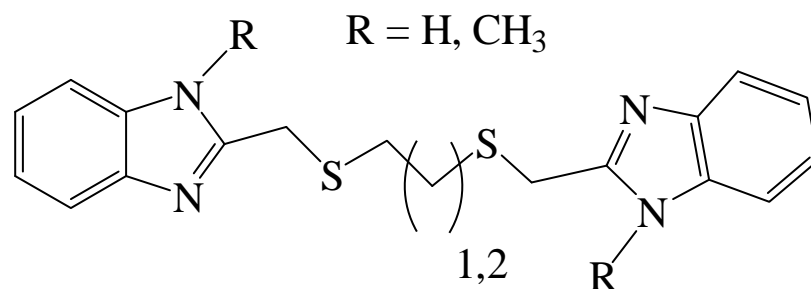


Picture 8.2: Molecular structure of the complex $[Cu(psebi)_2]PF_6 \cdot CH_3CN$

All Cu(I)-complexes presented in this chapter can be oxidized reversibly. The more efficient the sterical shielding of the copper center, the better are the electron transfer

abilities of the Cu(I)-complex. Their halfwave potential is outside of the region typical for the biological systems, it is shifted anodically by 0.4 V.

In Chapter 3 a model system for type 1 copper proteins developed and structurally characterized by Reedijk et al.^[9,10,11,12] is investigated for its electrochemical and catalytical properties.

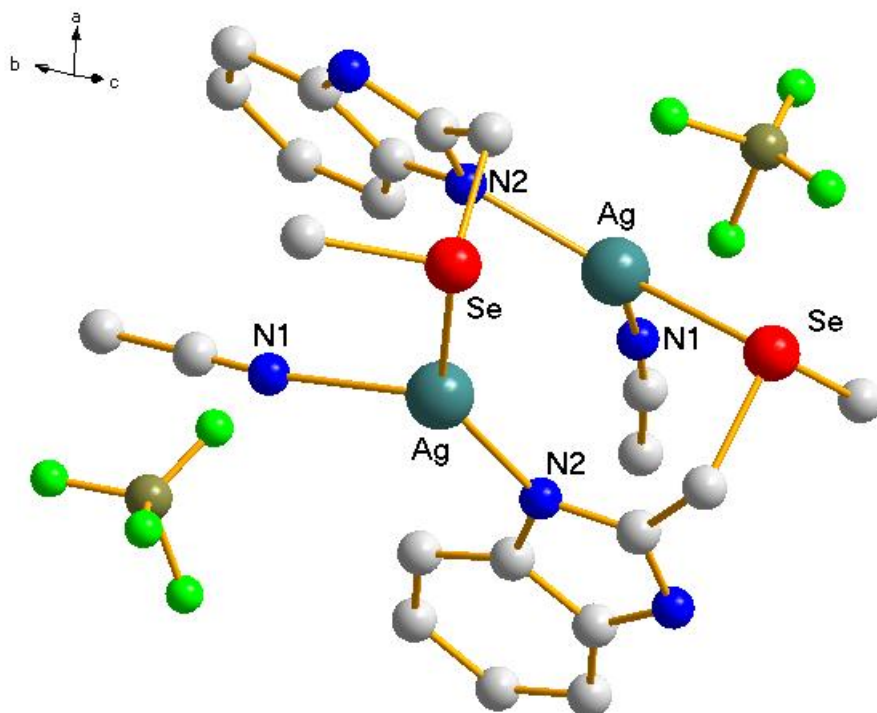


Picture 8.3.: Ligand system used by Reedijk et al.^[9,10,11,12]

Unlike the ligands used in Chapter 2, the ligands used in this chapter are tetradentate chelating ligands which contain all the donors necessary for a full coordination of copper(I). They can be considered as a sulfur-containing duplication of the ligands used in chapter 2. This feature results in a lower flexibility of the donor atoms around the copper, and a stronger sterical shielding. The variation of the spacer between the thioether donors has a decisive effect on the electron transfer abilities of its Cu(I)-Complexes. The complexes [Cu(BBDHp)]PF₆ and [Cu(BMBDHp)]PF₆, which contain a propyl spacer group, are distinguished by having smaller peak potential distances than the complexes [Cu(BBDH)]PF₆ and [Cu(BMBDH)]PF₆, in which the thioether donor atoms are separated by an ethyl spacer. Catalytic tests using cyclohexene as substrate, and either dioxygen or hydrogenperoxide as oxidising agents as well as the four copper(I) complexes have shown no specific catalytic activity. Instead, it was observed that copper in any form effects a slow oxidation of a cyclohexen to cyclohexen-2-ol and cyclohexen-2-one.

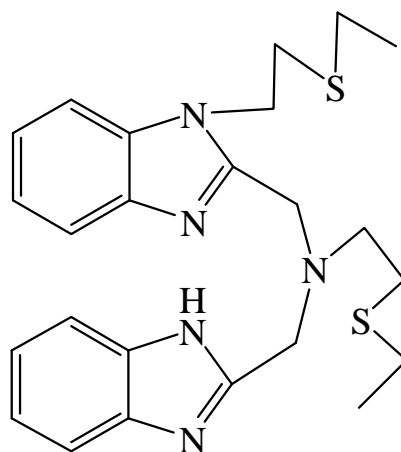
Chapter 4 discusses silver(I) complexes of the 1-R₁-2-R₂selenomethyl-1*H*-benzimidazoligands described in Chapter 2, and compares them to their copper(I) counterparts. A stronger affinity of the selenium donor to Ag(I) than to Cu(I) is

observed. In the case of the complex $[\text{Ag}_2(\text{msebi})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ a dinuclear complex is formed with an unusual silver-silver-interaction.



Picture 8.4.: Crystal structure of $[\text{Ag}(\text{msebi})(\text{CH}_3\text{CN})]_2(\text{BF}_4)_2$

In chapter 5 the synthesis of new *N,N,N,S,S*-scorpionic ligand BisBiBisT-amine is presented, whose copper(I) complex is considered as a model system for a part of the active center of the unusual copper protein PHM. ^[14]



Picture 8.5.: the new *N,N,N,S,S*-scorpionic ligand BisBiBisT-amine

The ligand's Cu(I)-complex is very oxidation-sensitive, and thus only the Cu(II)-complex could be isolated and investigated. This is remarkable, as in all the other

cases investigated here upon oxidation of the Cu(I)-complex with air the Cu(II)-complex was NOT formed, instead different Cu(II)-complexes were formed, which have decay or oxidation products of the original ligand in their coordination sphere.

Literaturverzeichnis

- [1] W.Kaim, J.Rall, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 43.
- [2] W.B. Tolman, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 227.
- [3] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **2004**
- [4] G.N. Schrauzer, *Selen*, Verlag für Medizin, Heidelberg, **1983**
- [5] C.Reilly, *Selenium in Food and Health*, Blackie Academic & Professional, London, **1996**
- [6] J. Rall, *Dissertation*, Stuttgart **1998**
- [7] M.Albrecht, *Dissertation*, Stuttgart **2000**
- [8] D.M. Dooley, M.A. McGuirl, D.E. Brown, P.N. Turowski, W.S. McIntire, O.F. Knowles, *Nature*, **1991**, *349*, 262.
- [9] P. Birker, J.Helder, G. Henkel, B. Krebs, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 357
- [10] P.L. Verheijdt, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *76*, 43
- [11] M.Schilstra, P. Birker, G. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2637
- [12] A. W. Addison, T. N. Rao, J.Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349
- [13] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 4658
- [14] L. M. Amzel et al. *Science*, **2004**, *304*, 864
- [15] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013
- [16] Dr. R. Paschotta, *Encyclopedia for Photonics and Laser Technology*, **2006-09-03**, <http://www.rp-photonics.com/index.html>
- [17] J.M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr.*, **1992**, *B48*, 790
- [18] J. V. Dagdigan, C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2623
- [19] J.V. Dagidigan, V. McKee, C. A. Reed, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1332
- [20] F. J. Rietmeijer, P. J. Birker, S. Gorter, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1982**, 1191
- [22] P. J. Birker, E. F. Godefroi, J. Helder, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 7556
- [23] A. W. Addison, P. J. Burke, K. Henrick, T. N. Rao, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 3645
- [24] M. F. Cabral, J. d. O. Cabral, J. v. Rijn, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *87*, 87
- [25] E. Bouwman, R. Day, W. L. Driessen, W. Tremel, B. Krebs, J. S. Wood, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4614

Literaturverzeichnis

- [26] M. R. Malachowski, M. Adams, N. Elia, A. L. Rheingold, R. S. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 13, 2177
- [27] E. A. Ambundo, M.-V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4233
- [28] K. Krylova, C. P. Kulatilleke, M. J. Heeg, C. A. Sahli, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4322
- [29] W. E. Shepard, B. F. Anderson, D. A. Lewandoski, G. E. Norris, E. N. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7817
- [30] L. B. LaCroix, D. W. Randall, A. M. Nersissian, C. W. Hoitink, G. W. Canters, J. S. Valentine, E. I. Solomon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 9621
- [31] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2817
- [32] R. J. Williams, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1971**, 5, 137
- [33] D. Behne, A. Kyriakopoulos; Mammalian selenium-containing proteins; *Annu. Rev. Nutr.*, **2001**, 21, 453
- [34] J. Heck, Diplomarbeit, Stuttgart **2001**
- [35] J. M. Guss, E. A. Merritt, R. P. Phizackerley, H. C. Freeman, *J. Mol. Biol.*, **1996**, 259, 686
- [36] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins*, 1. Aufl., Wiley J., Chichester, **2001**
- [37] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349
- [38] A. Schmuck, K. Seppelt, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 803
- [39] J. M. Guss, P. R. Harrowell, M. Murata, V. A. Norris, H. C. Freeman *J. Mol. Biol.*, 1986, 192, 361
- [40] G. R. Moore, G. W. Pettigrew, *Cytochromes C*, Springer Verlag, Berlin, **1990**
- [41] G. E. Mullen, M. J. Went, S. Wocadlo, A. K. Powell, P. J. Blower, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1254
- [42] G. Battistuzzi, M. Borsari, G. W. Canters, G. di Rocco, E. de Waal, Y. Arendsen, A. Leonardi, A. Ranieri, M. Sola, *Biochemistry*, **2005**, 44(29), 9944
- [43] D. Billings, B. Hathaway, *Coordin. Chem. Rev.*, **1970**, 5, 143-207
- [44] H. Mager, *Tetrahedron*, **1977**, 33, 981
- [45] M. Krishnamurthy, P. Phaniraj, S. Dogra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1986**, 1917
- [46] D. Nikles, M. Powers, F. Urbach, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, 37, L499

Literaturverzeichnis

- [47] V. Miskowski, J. Thich, R. Solomon, H. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 8344
- [48] L. LaCroix, S. Shadle, Y. Wang, B. Averill, B. Hedman, K. Hodgson, E. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7755
- [49] E. McKenzie, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 3095
- [50] A. Bencini, L. Bertini, D. Gatteschi, A. Scozzafava, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3194
- [51] N. Ray, L. Hulett, R. Sheahan, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1463
- [52] H. Decker, T. Schweikardt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4658
- [53] M. Phillips, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1143
- [54] H. Fehling, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **1849**, 72, 106
- [55] Y. Xue, M. Okvist, O. Hansson and S. Young, *Protein Sci.*, **1998**, 7, 2099
- [56] I. Repins, M. Contreras, B. Egaas, Cl. DeHart, J. Scharf, C. Perkins, B. To, R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2008**, 16, 235
- [57] M. Khan, T. Prasad, M. Rajasekharan, *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*, **2005**, C61(6), m281-m283
- [58] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin/New York, **1995**
- [59] R. Pearson, *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 240, 93
- [60] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013
- [61] H. Berends, D. Stephan, *Inorganica Chimica Acta*, **1984**, 93, 173
- [62] I. Takayuki, Y. Kenji, N. Takashi, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7307
- [63] R. Norman, N. Rose, R. Stenkamp, *Acta Cryst.*, **1990**, C46, 1
- [64] M. Koman, P. Baran, D. Valigura, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 2531
- [65] Y. Chumakov, E. Janneau, N. Bejenari, V. Tsapkov, A. Gulea, *RUSSIAN JOURNAL OF COORDINATION CHEMISTRY*, **2008**, 34-1, 44
- [66] G. van Albada, W. Smeets, A. Spek, J. Reedijk, *Journal of Chemical Crystallography*, **1998**, 28-6, 427
- [67] O. Nobuo, M. Yasunori, O. Mamiko, *Acta Cryst.*, **2004**, C60, 345

Lebenslauf



Name: Markus Josef Leboschka

Geburtsdatum: 4. März 1977

Geburtsort: Laurahütte/Oberschlesien

Familienstand: Ledig

Nationalität: Deutsch

Konfession: römisch-katholisch

Schulbesuch: September 1983 bis Juli 1987 Grundschule in Stuttgart/Feuerbach
01. August.1987 bis 19. Juni 1996 Gymnasium in Stuttgart/Feuerbach
Abschluß: Allgemeinbildendes Abitur

Berufstätigkeit:
Praktikanten 7-jährige Tätigkeit als Hiwi für die Betreuung von BOGY-
(Schüler der 11., 12., 13. Klasse Gymnasium) sowie als Assistent im
Umweltschutztechniker/Verfahrenstechniker-Praktikum an der Uni
1.8.1997-31.9.1997 Tätigkeit als Lagerarbeiter/Computerkonstrukteur
bei der Firma Comtech in Stuttgart-Wangen

Wehrdienst: 1. September 1996 bis zum 1.Februar in Landsberg a. Lech
4. Februar 1997 zum 30. Juni 1997 in Hemau/Regensburg

Studium: ab dem 10.Oktober 1997 Studium Chemie/Diplom
7.10.1999 Vordiplom (Note: 2,2)
ab 10. Oktober 2000 ein Urlaubsemester, währenddessen 2-monatiges
Praktikum bei der Firma Bestpartner (Lebensmittellabor).
August/September 2003 Diplomprüfungen abgelegt (Note: 1,5)
September 2003 – Juni 2004 Diplomarbeit, am 9.6.2004 abgeschlossen
(Note: sehr gut)

Dissertation: 8.Mai 2009 Abschluß der Promotion auf dem Gebiet „Modellsysteme
kupferhaltiger Enzyme auf der Basis benzimidazolhaltiger Liganden“
(Note: gut) bei Prof. Dr. Wolfgang Kaim.
Seit dem 1.Dezember 2008 BAT/2-Stelle an der Universität
Hohenheim, unter Prof. Henry Strassdeit Thema „präbiotische
Chemie“, voraussichtlich bis zum 31.5.2009.