

DOI: 10.1002/ange.200600351

Kristallographische Charakterisierung eines synthetischen 1:1-End-on-Kupferdisauerstoff-Adduktcomplexes**

*Christian Würtele, Ekaterina Gaoutchenova,
Klaus Harms, Max C. Holthausen,* Jörg Sundermeyer*
und Siegfried Schindler**

Professor Kurt Dehnicke zum 75. Geburtstag gewidmet

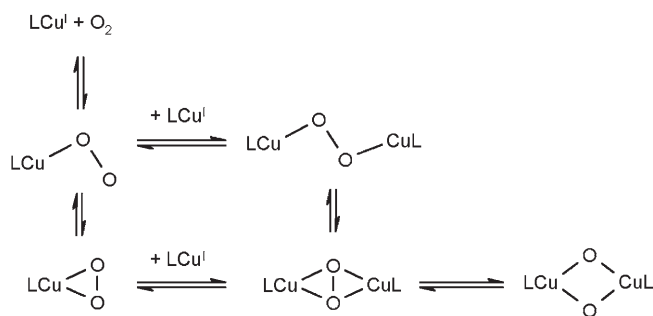
Synthetische bioanorganische Kupfer-Disauerstoff-Komplexe haben in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer bedeutenden Rolle als Oxidationsmittel in der Biochemie und der katalytischen Forschung großes Interesse hervorgerufen. Auf der Basis aktueller Fortschritte auf diesem Gebiet lässt sich die ausgeprägte strukturelle Vielfalt der bekannten Komplexe mit den daraus resultierenden Reaktivitätsunterschieden korrelieren.^[1–3] Viele dieser Untersuchungen haben sich mit der Feineinstellung der Ligandeneigenschaften zur Stabilisierung verschiedener Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen beschäftigt, die als Zwischenprodukte bei der Bildung der reaktiven Spezies auftreten können und für die Oxidationsaktivität maßgeblich sind.^[2,3] Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen^[1–4] lässt sich ein zusammenfassendes mechanistisches Bild für die Reaktion von Sauerstoff mit Kupferkomplexen entwickeln, das weitgehend analog zu einem kürzlich für Eisenkomplexe dargestellten Schema ist (Schema 1, Ladungen vernachlässigt).^[5]

[*] C. Würtele, Prof. Dr. S. Schindler
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Justus-Liebig-Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
Fax: (+49) 641-993-4149
E-mail: siegfried.schindler@chemie.uni-giessen.de
E. Gaoutchenova, Dr. K. Harms, Prof. Dr. J. Sundermeyer
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-8917
E-mail: jsu@chemie.uni-marburg.de
Prof. Dr. M. C. Holthausen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt
Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-798-29260
E-mail: max.holthausen@chemie.uni-frankfurt.de

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (Schwerpunktprogramm 1118). Wir danken weiterhin Dr. Michael Serafin (Universität Gießen), Dr. Olaf Walter (Forschungszentrum Karlsruhe) und Dr. Frank Hampel (Universität Erlangen-Nürnberg) für die freundliche Unterweisung von C.W. in die Kristallstrukturanalytik komplexer Systeme.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

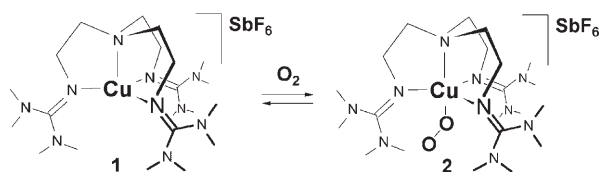


Schema 1.

Während die Koordinationschemie und Reaktivität von 2:1-Cu/O₂-Komplexen in der Literatur ausführlich beschrieben wurde,^[2,3,6,7] erwies sich die Charakterisierung von 1:1-Cu/O₂-Komplexen als wesentlich schwieriger, da diese Spezies eine ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung oder zum Zerfall unter irreversibler Ligandenoxidation zeigen. Aus diesem Grund gibt es bis heute nur drei kristallographisch charakterisierte Beispiele für 1:1-Cu/O₂-Komplexe, die ausnahmslos eine Side-on(η²)-Koordination aufweisen.^[8–12] End-on-Kupferdisauerstoff-Addukt-Komplexe gelten als reaktive Intermediate im katalytischen Zyklus einkerniger Kupferenzyme wie Peptidylglycin-α-hydroxylierende Monooxygenase (PHM) oder Dopamin-β-monooxygenase (DβH),^[2,3] und in der Tat konnte kürzlich die Existenz einer solchen Spezies für den präkatalytischen PHM-Komplex kristallographisch belegt werden.^[13] Bislang blieben aber alle Versuche zur Charakterisierung einer analogen synthetischen bioanorganischen Modellverbindung für den in Schema 1 gezeigten ersten Schritt – die Bildung eines End-on-1:1-Cu/O₂-Komplexes – erfolglos.

Allerdings konnten entsprechende Komplexe von tripodalen vierzähligen tren- (Tris(2-aminoethyl)amin) oder tpa-Liganden (Tris[(2-pyridyl)methyl]amin) mithilfe der Stopped-flow-UV/Vis-Spektroskopie als kurzlebige Intermediate bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden.^[1–3,14–16] Weiterhin konnten wir in ähnlichen Experimenten nachweisen, dass Liganden wie Me₆tren, die sterisch anspruchsvoller sind und einen stärkeren N-Donor-Charakter haben, das hoch reaktive Intermediat stabilisieren.^[15] Dies veranlasste uns, das sterisch anspruchsvolle und superbasische^[17] tren-Derivat Tris(tetramethylguanidino)tren (TMG₃tren)^[18] als Ligand einzusetzen, und tatsächlich konnten wir hiermit ein stabiles 1:1-Cu/O₂-Addukt bei tiefen Temperaturen erhalten (Schema 2).^[19]

In eindrucksvollem Gegensatz zu Kupfer(I)-Komplexen mit anderen tren-Derivaten als Liganden, bei denen beim



Schema 2. Reversible Bindung von Disauerstoff an [Cu(TMg₃tren)]⁺.

Erwärmen ausschließlich irreversible Oxidationsreaktionen beobachtet werden konnten, beobachteten wir für den TMG₃tren-Kupferkomplex die reversible Bildung eines intensiv grünen O₂-Addukts. Erwärmen dieser Lösung führte unter Entfärbung zur Abgabe des gebundenen Sauerstoffs, wohingegen ein Abkühlen der Probe die Rückreaktion zum Cu-O₂-Addukt bewirkte (siehe Hintergrundinformationen). Der Aufwärm-Abkühl-Zyklus ist viele Male ohne nachweisbare Zersetzung wiederholbar, und der Reaktionsverlauf lässt sich mit UV/Vis-, NMR- oder Resonanz-Raman-Spektroskopie verfolgen.^[19]

Im Unterschied zu anderen Amin- oder Imin-Derivaten des tren-Liganden bildet TMG₃tren sehr leicht stabile Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe, die in kristallographischen Studien nachgewiesen wurden.^[18] Diese Ergebnisse wurden von uns durch zusätzliche elektrochemische Experimente bestätigt: Bei der Cyclovoltammetrie in Aceton zeigte der [Cu(TMg₃tren)]⁺-Komplex ein reversibles Redoxverhalten (−0.024/ +0.140 V, vs. AgCl). Interessant ist die Beobachtung, dass die aus Acetonitril erhaltenen Kristalle von [Cu(TMg₃tren)]⁺ kein Lösungsmittelmolekül als zusätzlichen Liganden koordinieren. Noch bemerkenswerter ist allerdings die Tatsache, dass auch im [Cu(TMg₃tren)]Cl das Chlorid nicht wie erwartet koordiniert, sondern lediglich als ungebundenes Anion auftritt.^[18] Dies veranlasste uns zu untersuchen, inwieweit überhaupt zusätzliche Liganden eingeführt werden können. Hierzu versetzten wir den Kupfer(I)-Komplex in Aceton bei niedrigen Temperaturen mit CO. Zwar konnten wir bislang den Carbonylkomplex noch nicht als Feststoff isolieren, die Existenz eines solchen Komplexes konnten wir aber mithilfe von IR-spektroskopischen Messungen nachweisen (IR-Bande bei 2057 cm^{−1}, Aceton, −80 °C).

Mithilfe der Tieftemperatur-IR-Spektroskopie war es uns weiterhin möglich, die Bildung des Superoxokomplexes spektroskopisch zu detektieren ($\tilde{\nu}_{\text{O-O}} = 1122 \text{ cm}^{-1}$, Aceton, −80 °C) und somit unsere vorangegangenen Resonanz-Raman-Messungen^[19] präzise zu bestätigen ($\tilde{\nu}_{\text{O-O}} = 1117 \text{ cm}^{-1}$). Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten O-O-Streckschwingung und den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen konnten wir in unserer früheren Arbeit^[19] eine Side-on-Koordination ausschließen und zeigen, dass sich das gebildete stabile 1:1-Cu-O₂-Addukt am besten als End-on-Superoxo-Kupfer(II) beschreiben lässt. Vor dem Hintergrund fehlerhafter Charakterisierungen von 1:1-Cu-O₂-Addukt-Komplexen und einer vor kurzem in der Literatur entbrannten Diskussion über die korrekte Beschreibung von End-on-Kupfersuperoxokomplexen^[19–21] war allerdings klar, dass nur die Kristallstruktur eines solchen Komplexes die unzweifelhafte Charakterisierung dieses Addukts zulassen würde.^[1–3] Ungeachtet der offensichtlichen hohen Stabilität unserer Cu-O₂-Verbindung blieben aber zahllose Kristallisationsversuche erfolglos. Erst nach einer umfassenden systematischen Variation der Kristallisationsbedingungen gelang uns die Isolierung des Komplexes, und so können wir hier nun das „missing link“ in der Strukturchemie der Cu-O₂-Komplexe präsentieren: eine mit hoher Genauigkeit gelöste Kristallstruktur von [Cu(TMg₃tren)O₂][SbF₆] (Abbildung 1).

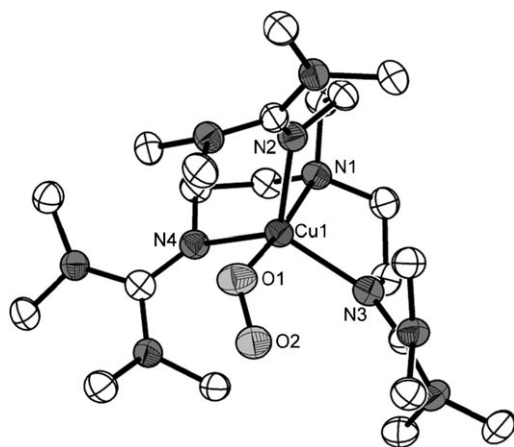


Abbildung 1. Molekülstruktur von [TMG₃trenCu(O₂)]⁺ (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, im Kristall gebundene Lösungsmittelmoleküle (Aceton) sowie das 6% fehlgeordnete O2A sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet (siehe Hintergrundinformationen). Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: O1–O2 1.280(3), O1–Cu1 1.927(2), O2–Cu1 2.842(7); O2–O1–Cu1 123.53(2).

In perfekter Übereinstimmung mit unserer vorangegangenen quantenchemischen Charakterisierung^[22] lässt die Kristallstruktur eine End-on-Koordination des Disauerstoffs in axialer Position des trigonal bipyramidalen Komplexes [Cu(TMG₃tren)O₂]SbF₆ erkennen. Der O1–O2-Abstand beträgt 1.280(3) Å mit einem O2–O1–Cu1-Winkel von 123.53(18)°. Diese Geometrie ist in Einklang mit den Ergebnissen neuerer kristallographischer Untersuchungen des Kupferdisauerstoff-Komplexes in der PHM.^[13] Auch diese Kristallstruktur, die mit einer Auflösung von 1.85 Å bestimmt worden war, lässt eine End-on-Koordination am Kupferion mit einem O–O-Abstand von 1.23 Å und einem Cu–O–O-Bindungswinkel von 110° erkennen.

Unsere Ergebnisse belegen eindeutig, dass eine End-on-Koordination von O₂ an Kupferionen zu relativ stabilen Zwischenprodukten führen kann. Dieser Befund stützt Annahmen, dass solche Spezies eine wichtige Rolle als Intermediate in katalytischen Oxidationsreaktionen spielen. End-on-Kupfersuperoxokomplexe stellen wahrscheinlich das Primäraddukt dar, das sich bei der Wechselwirkung von Disauerstoff mit Kupfer(I)-Komplexen bildet, und das dann in Folgereaktionen zu den anderen in Schema 1 gezeigten Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen weiterreagiert. Die Auflösung der hier vorgestellten Kristallstruktur von [Cu(TMG₃tren)(O₂)]SbF₆ ist ausgezeichnet und übertrifft die in der Literatur beschriebenen Beispiele von End-on-Superoxokomplexen mit anderen Übergangsmetallionen. Folglich ist dieser Komplex eine Schlüsselverbindung, die es ermöglichen wird, spektroskopische und strukturelle Eigenschaften von einkernigen End-on-Superoxokupferkomplexen eindeutig zu korrelieren.

Experimentelles

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem Princeton-Gerät (BAS Model 263) ausgeführt. Glaskohlenstoff wurde als Ar-

beits Elektrode, AgCl als Referenzelektrode und Platin als Hilfselektrode verwendet. Untersucht wurde eine 1 mM Lösung des Kupfer(I)-Komplexes mit Tetraphenylborat als Anion. Als interner Standard wurde Ferrocen verwendet (0.450/0.580 V). Ein FT-IR-Spektrometer (Nicolet 510P), ausgestattet mit einer Tieftemperaturzelle (RIEC) und einem CaF₂-Fenster (0.1 mm), wurde für die IR-Spektroskopie verwendet.

1: Unter inerten Bedingungen einer Handschuhbox wurde eine Lösung von 0.6 g (1.4 mmol) TMG₃tren in 4 mL Acetonitril mit 6 mL einer Lösung von 0.6 g (1.3 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]SbF₆ in Acetonitril versetzt. Der entstandene [Cu(TMG₃tren)]SbF₆-Komplex wurde durch Zugabe von etwa 40 mL Diethylether ausgefällt. Der leicht gelbe Feststoff wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 0.637 g (70 %).

2: Unter inerten Bedingungen wurde der Komplex [Cu(TMG₃tren)]SbF₆ in einer sehr kleinen Menge Aceton gelöst und auf –55 °C abgekühlt. Der Komplex wurde durch fünfminütiges Einleiten von reinem trockenem Sauerstoff oxidiert. Die entstandene grüne Lösung wurde eine Woche bei –80 °C aufbewahrt. Die gebildeten intensiv grünen Kristalle des End-on-Superoxokomplexes [Cu(TMG₃tren)O₂]SbF₆ waren für eine kristallographische Charakterisierung geeignet. Zur Kristallpräparation wurde ein Teil der Probe unter inerten Bedingungen bei –80 °C in vorgekühltes Perfluoropolyetheröl eingebracht. Die Auswahl eines geeigneten Kristalls erfolgte mit einem Mikroskop unter Verwendung eines Kryostaten. Nachdem der Kristall mit flüssigem Stickstoff eingefroren wurde, wurde er kalt auf das Diffraktometer montiert. Die Messparameter sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Die Auswertung eines bei 173 K vermessenen Kristalls ergab eine dreifache Fehlordnung (75:15:10) des end-on gebundenen Superoxoliganden, mit einer sehr kurzen O–O-Bindung von 1.1 Å (unveröffentlichte Ergebnisse). Im Unterschied dazu ergab die Auswertung einer bei 100 K gemessenen Probe nur eine geringe Fehlordnung (94:0:6) (Hintergrundinformationen). Die O–O-Bindungslänge beträgt hier 1.280(2) Å. Eine genaue Lokalisierung der Sauerstofffehlordnung war wegen der geringen Besetzungszahl nicht möglich. Die größte Restelektronendichte konzentrierte sich am SbF₆-Anion.

CCDC-287898 (1) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 26. Januar 2006

Online veröffentlicht am 3. Mai 2006

Stichwörter: Disauerstoffliganden · Kupfer · Strukturaufklärung · Tripodliganden

- [1] L. Q. Hatcher, K. D. Karlin, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, 9, 669.
- [2] E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1047.
- [3] L. M. Mirica, X. Ottenwaelde, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013.
- [4] S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2311.
- [5] S. V. Kryatov, E. Rybak-Akimova, S. Schindler, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2175.
- [6] L. J. Que, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1114.
- [7] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4702; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4570.
- [8] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12079.
- [9] D. J. E. Spencer, N. W. Aboelella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2108.
- [10] P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 466.

- [11] N. W. Aboeella, S. V. Kryatov, B. F. Gherman, W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., R. Sarangi, E. V. Rybak-Akimova, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16896.
- [12] A. M. Reynolds, B. F. Gherman, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6989.
- [13] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864.
- [14] M. Weitzer, M. Schatz, F. Hampel, F. W. Heinemann, S. Schindler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, *5*, 686.
- [15] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hörmann, S. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800.
- [16] C. X. Zhang, S. Kaderli, M. Costas, E.-I. Kim, Y.-M. Neuhold, K. D. Karlin, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1807.
- [17] Der Begriff Superbase bezeichnet neutrale Guanidinliganden, deren $pK(BH^+)$ -Werte um mehr als sechs Größenordnungen größer sind als die der meisten tertiären Amine. Sie werden gewöhnlich als Liganden für Protonen verwendet („Protonenschwamm“); siehe: V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682.
- [18] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964.
- [19] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360.
- [20] B. A. Jazdzewski, A. M. Reynolds, P. L. Holland, V. G. Young, Jr., S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2003**, *8*, 381.
- [21] K. Komiyama, H. Furutachi, S. Nagatomo, A. Hashimoto, H. Hayashi, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 59.
- [22] Anmerkung: In unserer vorangegangenen Arbeit^[19] wurde in Abbildung 3 fälschlicherweise ein Winkel von $\alpha(\text{Cu-O-O}) = 132.2^\circ$ beschrieben; der korrekte Wert ist $\alpha(\text{Cu-O-O}) = 121.4^\circ$.