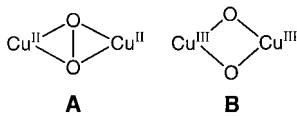


## Aliphatische Hydroxylierung mit einem Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Komplex\*\*

Shinobu Itoh,\* Masayasu Taki, Hajime Nakao, Patrick L. Holland, William B. Tolman, Lawrence Que, Jr. und Shunichi Fukuzumi\*

Die Aufklärung des Verhaltens von Metall-Disauerstoff-Addukten in biochemischen und präparativen Reaktionen organischer Substrate ist ein wichtiges Forschungsziel.<sup>[1]</sup> Fortschritte auf diesem Gebiet sind durch die detaillierte Untersuchung von Komplexen aus der Reaktion von Disauerstoff mit Cu<sup>I</sup>-Verbindungen erzielt worden.<sup>[2]</sup> Unter den durch eine Kristallstrukturanalyse bislang charakterisierten Addukten<sup>[3-5]</sup> wurde denjenigen mit ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)- und Bis( $\mu$ -oxo)dikupfereinheiten, **A** bzw. **B**, besondere Aufmerksamkeit zuteil. Der Grund dafür liegt in ihrer bekannten oder vermuteten Bedeutung als Intermediate in Hydroxylierungen, die durch Kupferoxygenasen wie Tyrosinase und partikuläre Methanmonooxygenasen (pMMO) katalysiert



werden.<sup>[6]</sup> **B** wurde noch nicht in Enzymsystemen nachgewiesen. Eine mögliche Umwandlung von **A** (das bereits als Intermediat bei Reaktionen von Tyrosinase und Catecholoxidase identifiziert wurde) zu **B** vor der Aktivierung der C-H-Bindung des Substrats wird durch die Reaktivität synthetischer Verbindungen mit diesem Molekülkern gestützt.<sup>[5, 7, 8]</sup> Es gibt ferner Anzeichen, dass mit dem Kern **B** Arene hydroxyliert,<sup>[9]</sup> schwach gebundene H-Atome von Dihydroanthracen abstrahiert<sup>[10]</sup> und Substituenten an Liganden oxidativ N-dealkyliert werden können.<sup>[5, 11]</sup> Mechanistische Untersuchungen zur letztgenannten Reaktion legen eine anfängliche Hydroxylierung an der aktivierte Position in  $\alpha$ -Stellung zum N-Donoratom nahe. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der C-H-Bindungsspaltung liefert wohl ein Carbinolamin-Intermediat, das dann zu Aldehyd und sekundärem Amin zerfällt.<sup>[11]</sup> Ein direkter Nachweis der Hydroxylierung von aliphatischen C-H-Bindungen durch **B**, einer für die Funktion von Monooxygenasen wie pMMO wichtigen Reaktion, steht allerdings noch aus.<sup>[12]</sup>

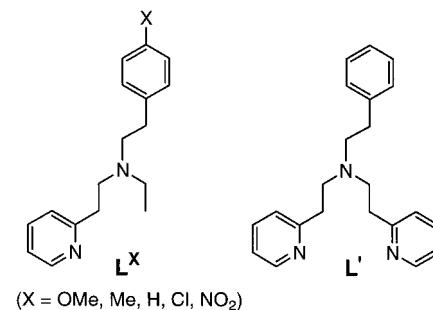
[\*] Dr. S. Itoh, Prof. S. Fukuzumi, M. Taki, H. Nakao  
Department of Material and Life Science  
Graduate School of Engineering, Osaka University  
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871 (Japan)  
Fax: (+81)6-6879-7370  
E-mail: Itoh@chem.eng.osaka-u.ac.jp,  
fukuzumi@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Dr. P. L. Holland, Prof. W. B. Tolman, Prof. L. Que, Jr.  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
207 Pleasant St. SE, Minneapolis, MN 55455-0431 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Molecular Biometallics: 10129218; Electrochemistry of Ordered Interfaces: 10131242) vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Kultur und Sport sowie von den National Institutes of Health (Postdoktoranden-Stipendium für P.L.H., Grant GM47365 für W.B.T. und Grant GM33162 für L.Q.) gefördert.

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

Wir berichten hier über die Reaktionen neuartiger Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer-Komplexe mit Liganden **L<sup>X</sup>** (**L<sup>X</sup>**=*p*-substituiertes *N*-Ethyl-*N*-(2-(2-pyridyl)ethyl)-2-phenylethylamin;  $X = \text{OMe, Me, H, Cl, NO}_2$ ) zu Produkten, in denen der Ligand in Benzylstellung hydroxyliert ist. Die detaillierte Charakterisierung dieser neuartigen C-H-Bindungsaktivierung durch **B** liefert wichtige Hinweise auf die der Kupfermonooxygenase-Reaktivität zugrunde liegende Chemie.



( $X = \text{OMe, Me, H, Cl, NO}_2$ )

Abbildung 1 zeigt die Veränderungen im UV/Vis-Spektrum beim Einleiten von  $\text{O}_2$  in eine Lösung von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})\text{-}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  in Aceton bei  $-90^{\circ}\text{C}$ .<sup>[13]</sup> Langsam trat eine Absorptionsbande bei  $402 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 17700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) auf,<sup>[14]</sup> die der von Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Komplexen<sup>[5]</sup> ähnelt. Wie

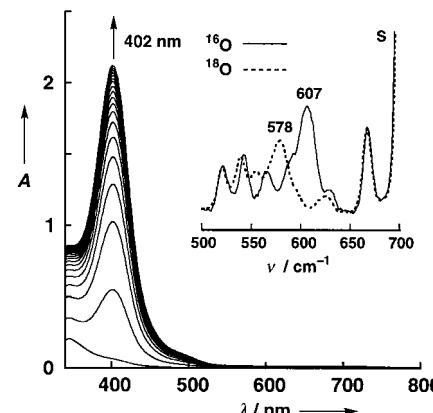


Abbildung 1. Veränderungen im UV/Vis-Spektrum beim 5 s Einleiten von Disauerstoffgas in eine Lösung von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})\text{-}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  ( $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) in Aceton bei  $-90^{\circ}\text{C}$ ; Schichtdicke der Küvette: 1 cm. Einschub: Resonanz-Raman-Spektren gefrorener Lösungen von  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}([\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}})_2(\mu\text{-}^{16}\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$  (—) und  $[\text{Cu}_2^{\text{III}}([\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}})_2(\mu\text{-}^{18}\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$  (---) in  $[\text{D}_6]$ -Aceton; „S“ kennzeichnet eine Lösungsmittelabsorptionsbande.

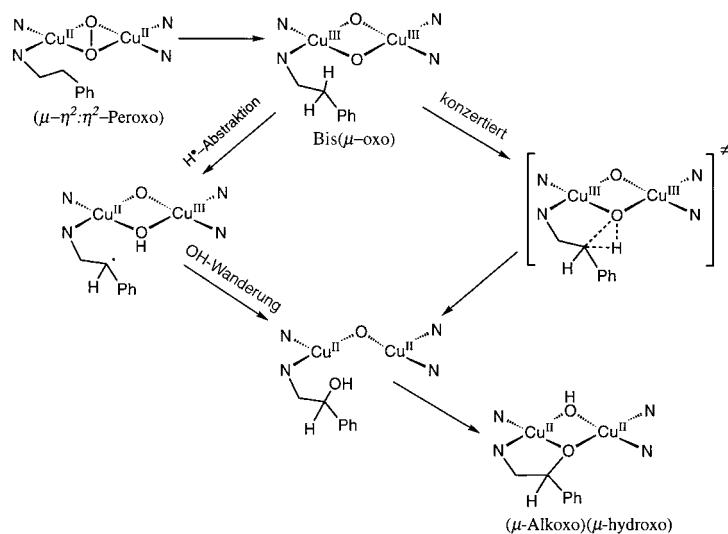
auch andere Komplexe mit dem Kern **B** ist die Lösung ESR-inaktiv. Ferner trat im Resonanz-Raman-Spektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 457.9 \text{ nm}$ ) einer gefrorenen Lösung des aus  $[\text{Cu}^{\text{I}}([\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}})\text{-}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  ( $[\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}}$ : *N*-Ethyl-*N*-(2-(2-pyridyl)ethyl)-1,1,2,2-tetradeuterio-2-phenylethylamin) erhaltenen Intermediats in  $[\text{D}_6]$ -Aceton ein intensiver Peak bei  $607 \text{ cm}^{-1}$  auf, der bei Isotopensubstitution mit  $^{18}\text{O}_2$  zu  $578 \text{ cm}^{-1}$  verschoben ist (Einschub in Abbildung 1). Die Signallagen und die Isotopenverschiebung ( $\Delta\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ ) ähneln denen von Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Komplexen<sup>[5, 15]</sup> sehr und weisen somit stark auf einen Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Kern im gebildeten sauerstoffhaltigen Intermediat hin. Die Bildungsgeschwindigkeit des Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Komplexes ist zwei-

ter Ordnung in Bezug auf die Eduktkonzentration des Cu<sup>I</sup>-Komplexes ( $\Delta H^\ddagger = 25.3 \pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -22.8 \pm 6.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Dies deutet auf eine bimolekulare Reaktion zwischen einem zunächst gebildeten monomeren Superoxo-kupfer(II)-Komplex,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{X}})(\text{O}_2^\bullet)]^+$ , und einem weiteren Cu<sup>I</sup>-Eduktmolekül im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Das entstehende ( $\mu$ -Peroxo)dikupfer(II)-Intermediat  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^{\text{X}})_2(\mu\text{-O}_2)]^{2+}$  reagiert dann schnell zur Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(II)-Verbindung.

Wir wärmten Lösungen des Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(II)-Intermediats (das bei der Oxidation von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  in Aceton bei  $-78^\circ\text{C}$  entsteht) auf  $25^\circ\text{C}$  auf und ließen diese 20 h unter einer Sauerstoffatmosphäre stehen. Danach hatte an der Benzylposition der Seitenkette des Liganden (der Phenethylgruppe) in einer Ausbeute von 46% (theoret. Maximum: 50%) eine Hydroxylierung stattgefunden. Dieses Ergebnis ähnelt dem, das für die Reaktion von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{I}})]\text{PF}_6$  ( $\text{L}^{\text{I}} = N,N\text{-Bis}[2\text{-(2-pyridyl)ethyl}-2\text{-phenylethylamin}]$ ) mit  $\text{O}_2$  erhalten wurde, obwohl ein Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(II)-Intermediat hier nicht direkt nachgewiesen wurde.<sup>[7]</sup> Das Massenspektrum des Liganden, der bei der Umsetzung des Komplexes mit  $\text{L}^{\text{H}}$  als Liganden mit  $^{18}\text{O}_2$  (96-proz.) erhalten wurde, zeigt eindeutig, dass das Sauerstoffatom der OH-Gruppe aus dem molekularen Sauerstoff stammt (Peakhöhen:  $M^+:(M^++2) = 4.2:100$ ). Das stöchiometrische Verhältnis  $\text{O}_2:\text{Cu}$  der Hydroxylierung wurde manometrisch bestimmt und betrug 1:2.

Die Kinetik der Hydroxylierung des Liganden ist erster Ordnung, die Reaktion beinhaltet vermutlich eine intramolekulare Reaktion des Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(II)-Intermediats. Die Aktivierungsparameter wurden zu  $\Delta H^\ddagger = 39.1 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = -72.6 \pm 1.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  bestimmt (Abbildung 2, ○). Eine Eyring-Auftragung der kinetischen

(Korrelationskoeffizient  $r = 0.99$ ).<sup>[17]</sup> Die Aktivierungsparameter sowie der KIE- und der  $\rho$ -Wert ähneln denen der oxidativen N-Dealkylierung von  $[(\text{L}^{\text{Pr}_3}\text{Cu})_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}^{\text{Pr}_3} = 1,4,7\text{-Triisopropyl-1,4,7-triazacyclonan}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 55.2 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -59 \pm 8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_D^\ddagger = 62.7 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_D^\ddagger = -50 \pm 8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; KIE = 26 bei  $-40^\circ\text{C}$  in THF;  $\rho = -0.8$ ).<sup>[11]</sup> Wir schlagen daher für die benzylische Hydroxylierung einen ähnlichen Mechanismus wie für die N-Dealkylierung vor, der entweder über die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch **B** und die intramolekulare Wanderung einer OH-Gruppe oder konzertiert verläuft (Schema 1).<sup>[11]</sup>



Schema 1. Mechanismus der Hydroxylierung des Liganden.

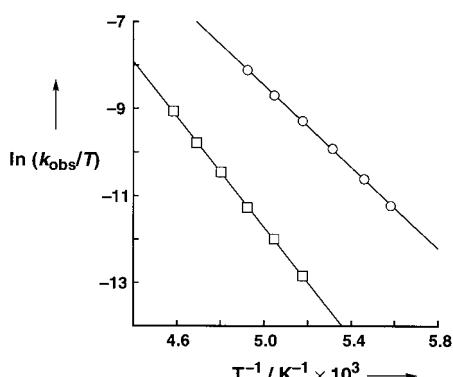


Abbildung 2. Eyring-Auftragungen der kinetischen Daten der Hydroxylierung des Liganden von  $[\text{Cu}_2^{\text{III}}(\text{L}^{\text{H}})_2(\mu\text{-O})_2](\text{PF}_6)_2$  (○) und  $[\text{Cu}_2^{\text{III}}([\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}})_2(\mu\text{-O})_2](\text{PF}_6)_2$  (□) in Aceton.

Daten der Hydroxylierung des Komplexes mit  $[\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}}$  als Ligand lieferte  $\Delta H_D^\ddagger = 52.8 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S_D^\ddagger = -31.1 \pm 2.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; der kinetische Deuterium-Isotopeneffekt (KIE) beträgt 35.4 bei  $-80^\circ\text{C}$ . Der Einfluss von Substituenten in *p*-Stellung auf die Hydroxylierung wurde mit den substituierten Liganden **L<sup>X</sup>** ( $\text{X} = \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2$ ) untersucht, eine Hammett-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung,  $k_{\text{obs}}$ , gegen  $\sigma^+$ <sup>[16]</sup> lieferte  $\rho = -1.48$

Unter Anwendung eines stabilisierenden Liganden **L<sup>X</sup>** wurde in glatter Reaktion ein Komplex mit dem Kern **B** gebildet. Bei der anschließenden Hydroxylierung an der Benzylposition des Liganden ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Aktivierung der C-H-Bindung durch den Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer-Komplex. Eine ähnliche Hydroxylierung läuft in Gegenwart von **L'** als Ligand ab,<sup>[7]</sup> wobei hier eine intramolekulare Peroxo  $\rightarrow$  Bis( $\mu$ -oxo)-Isomerisierung geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine Veränderung der Zähligkeit des Liganden in diesen Dikupferverbindungen führt also bereits zur Umkehrung der relativen Geschwindigkeiten von O-O- und C-H-Bindungsbruch. Ähnliche Ligandeneinflüsse könnten auch für verwandte Reaktionspfade bei aliphatischen Hydroxylierungen mit kupferhaltigen Enzymen oder entsprechenden synthetischen Systemen wichtig sein.

### Experimentelles

Produktanalyse und Stöchiometrie: 0.3 mmol  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  wurden unter Sauerstoffausschluss in 10 mL entlüftetem Aceton gelöst und in einem Aceton/Trockeneis-Bad auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Lösung wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  1 h Sauerstoff ausgesetzt und dann 20 h weiter bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Die Standardaufarbeitung (Zugabe von Ammoniumhydroxidlösung, Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Verdampfen des Lösungsmittels) lieferte eine Mischung organischer Produkte (zur an dieser Stelle  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten Ausbeute siehe unten), aus der der hydroxylierte Ligand *N*-Ethyl-*N*-[2-(2-pyridyl)ethyl]-2-hydroxy-2-phenylethylamin **L<sup>H</sup>** durch Flash-Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}, 100/15$ ) isoliert wurde.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.99$  (*t*,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2 \text{ Hz}$ , 3 H;  $\text{CH}_3$ ), 2.48–2.79 (*m*, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 2.88–3.10 (*m*, 4 H;  $\text{CH}_2$ ), 4.62 (*dd*,

$^3J(H,H) = 3.4, 10.2$  Hz, 1H; CH), 7.13 (ddd,  $^3J(H,H) = 4.8, 7.8$ ,  $^4J(H,H) = 0.8$  Hz, 1H; Py-H<sub>5</sub>), 7.18 (d,  $^3J(H,H) = 7.8$  Hz, 1H; Py-H<sub>5</sub>), 7.26 (dd,  $^4J(H,H) = 1.6$ ,  $^3J(H,H) = 4.8$  Hz, 1H; p-Ph), 7.31–7.38 (m, 4H; o- und m-Ph), 7.61 (dt,  $^4J(H,H) = 1.6$ ,  $^3J(H,H) = 7.8$  Hz, 1H; Py-H<sub>4</sub>), 8.55 (ddd,  $^3J(H,H) = 0.8$ ,  $^4J(H,H) = 1.6$ ,  $^3J(H,H) = 4.8$  Hz, 1H; Py-H<sub>6</sub>); FT-IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3340$  (OH), 1060 cm<sup>-1</sup> (C-O); Positiv-Ionen-Cl-MS: *m/z*: 271 [M<sup>+</sup> + 1].

Die Ausbeute an hydroxyliertem Produkt **L<sub>OH</sub><sup>H</sup>** wurde durch das Verhältnis der Signalintensitäten zwischen dem Methinproton (CHOH) von **L<sub>OH</sub><sup>H</sup>** bei  $\delta = 4.62$  und den Pyridinprotonen in 6-Stellung (Py-H<sub>6</sub>,  $\delta = 8.55$ ) von **L<sup>H</sup>** und **L<sub>OH</sub><sup>H</sup>** (die Py-H<sub>6</sub>-Signale von **L<sup>H</sup>** und **L<sub>OH</sub><sup>H</sup>** überlappen) zu 46% bestimmt; (CHOH):(Py-H<sub>6</sub>)-Intensitätsverhältnis 0.46:2.00.

Die Sauerstoffaufnahme bei der Reaktion von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$  (148.2 mg, 0.294 mmol) in 10 mL Aceton wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gemessen. Die Differenz zwischen dem verbrauchten Volumen von  $\text{O}_2$  bei der Hydroxylierung und dem durch eine Lösung ohne Reaktanten unter exakt gleichen Bedingungen wurde mit einem speziell für Reaktionen im Kleinmaßstab geeigneten Manometer zu 3.51 mL bestimmt. Es ergab sich ein  $\text{O}_2:\text{Cu}$ -Verhältnis von 1:2.03.

Kinetische Messungen: Die Umsetzung der Kupfer(I)-Komplexe mit  $\text{O}_2$  wurde in einer UV/Vis-Küvette mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt, die in einen thermostatisierten, für Tieftemperaturexperimente entworfenen Halter (Unisoku, Abweichung  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ) gebracht wurde. Die entlüftete Lösung des Kupfer(I)-Komplexes ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) wurde in der Zelle mehrere Minuten bei der gewünschten Temperatur gehalten; dann wurde trockenes Disauerstoffgas (25 mL) innerhalb von 5 s mit einer Spritze durch die Lösung geleitet. Die Bildung des Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer(III)-Intermediats und die anschließende Hydroxylierung des Liganden wurden anhand der Absorptionsbande bei 402 nm verfolgt.

Eingegangen am 3. Mai 1999 [Z13358]

- [1] a) *Active Oxygen in Biochemistry* (Hrsg.: J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman), Chapman & Hall, London, **1995**; b) *Active Oxygen in Chemistry* (Hrsg.: C. S. Foote, J. S. Valentine, A. Greenberg, J. F. Liebman), Chapman & Hall, London, **1995**.
- [2] a) K. D. Karlin, Z. Tyeklár, *Adv. Inorg. Biochem.* **1994**, 9, 123–172; b) K. D. Karlin, S. Kaderki, A. D. Zuberbühler, *Acc. Res. Chem.* **1997**, 30, 139–147; c) N. Kitajima, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 39, 1–77; d) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737–757; e) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237.
- [3] a) R. R. Jacobsen, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3690–3692; b) Z. Tyeklár, R. R. Jacobsen, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2677–2689.
- [4] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8975–8976; b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1277–1291.
- [5] a) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, 271, 1397–1400; b) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11555–11574; c) S. Mahapatra, V. G. Young, Jr., S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 125–127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 130–133; d) V. Mahadevan, Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11996–11997; e) E. Pidcock, S. DeBeer, H. V. Obias, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1870–1878.
- [6] a) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563–2605; b) A. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1247, 1–11; c) H.-H. T. Nguyen, S. J. Elliot, J. H.-K. Yip, S. I. Chan, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 7957–7966, zit. Lit.
- [7] a) S. Itoh, T. Kondo, M. Komatsu, Y. Ohshiro, C. Li, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4714–4715; b) S. Itoh, H. Nakao, L. M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2890–2899.
- [8] J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2161–2168.

- [9] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1210–1213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1139–1142.
- [10] H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y. M. Neubold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12960–12961.
- [11] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11575–11586.
- [12] Zur aliphatischen Hydroxylierung mit einem  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Fe}^{\text{IV}}]$ -Komplex siehe: C. Kim, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3635–3636.
- [13] Analysendaten für  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6$ :  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.21$  (t,  $^3J(H,H) = 7.2$  Hz, 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.17 (s, 3H; komplexiertes  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2.82–3.17 (m, 10H;  $\text{CH}_2$ ), 7.20 (d,  $^3J(H,H) = 7.4$  Hz, 1H; Py-H<sub>3</sub>), 7.32–7.41 (m, 6H; Ph und Py-H<sub>5</sub>), 7.84 (dt,  $^4J(H,H) = 2.0$ ,  $^3J(H,H) = 7.4$  Hz, 1H; Py-H<sub>4</sub>), 8.13 (dd,  $^3J(H,H) = 5.2$ ,  $^4J(H,H) = 2.0$  Hz, 1H; Py-H<sub>6</sub>); FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 837$  cm<sup>-1</sup> ( $\text{PF}_6^-$ ); Elementaranalyse von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{H}})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_{0.5}\text{CuPF}_6$ ): ber. (gef.): C 44.49 (44.46), H 5.11 (4.91), N 8.19 (8.08).
- [14] Der molare Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  bei 402 nm wurde unter Verwendung des deuterierten Liganden  $[\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}}$  bestimmt, weil die anschließende Hydroxylierung des Liganden dann wesentlich langsamer verlief als mit  $\text{L}^{\text{H}}$  und der Wert so genau gemessen werden konnte.

- [15] Die isotopenabhängigen Banden in Abbildung 1 wurden Schwingungen des  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Kerns zugeordnet und weisen eine sehr große Ähnlichkeit mit denen eines Bis( $\mu$ -oxo)dikupfer-Komplexes mit einem anderen zweizähnigen Pyridin/Amin-Liganden auf.<sup>[9]</sup> Die niedrigere Symmetrie dieser Komplexe führt zum Auftreten mehrerer  $\text{Cu}_2\text{O}_2$ -Schwingungen: P. L. Holland, C. J. Cramer, K. R. Rodgers, E. C. Wilkinson, S. Mahapatra, S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, L. Que, Jr., W. B. Tolman, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165–195.
- [17] Die *p*-Substitution ( $\text{L}^{\text{X}}$ ) und die Deuterierung des Liganden ( $[\text{D}_4]\text{L}^{\text{H}}$ ) beeinflussen das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}}$  des Intermediats (402 nm) kaum.

## Die intermolekulare Aktivierung von n-Alkanen durch einen dreikernigen Ru-Pentahydrid-Komplex – Bildung von *closو*-Ruthenacyclopentadienkomplexen\*\*

Akiko Inagaki, Toshifumi Takemori, Masako Tanaka und Hiroharu Suzuki\*

Die Aktivierung der C-H-Bindungen von Alkanen ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die Funktionalisierung der Alkane. Daher ist die selektive Aktivierung der C-H-Bindungen von Alkanen unter milden Bedingungen zurzeit eine der größten Herausforderungen in der metallorganischen Chemie und wurde unter Verwendung von einkernigen Hydrid-

[\*] Prof. H. Suzuki, A. Inagaki, T. Takemori, M. Tanaka  
Department of Applied Chemistry  
Graduate School of Science and Engineering  
Tokyo Institute of Technology and CREST  
Japan Science and Technology Corporation (JST)  
O-Okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552 (Japan)  
Fax: (+81) 3-5734-3913  
E-mail: hiroharu@o.cc.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium von der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft (JSPS) unterstützt. Die Autoren danken Kanto Chemical Co. Inc. für eine Spende von Pentamethylcyclopentadien.