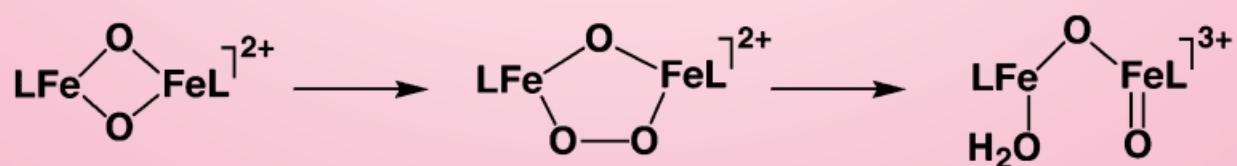
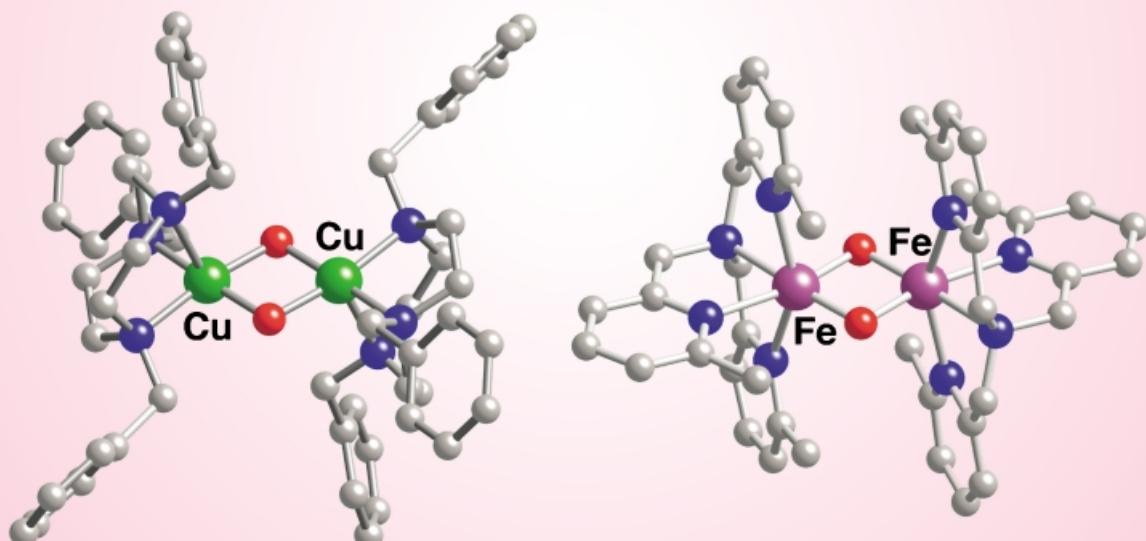


Kupfer- und Eisenkomplexe mit dem $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Strukturmotiv: Synthesen, Strukturen und Reaktivitäten



Biokatalytisch relevante rautenförmige Bis(μ -oxo)dimetall-Kerne in Kupfer- und Eisenkomplexen

Lawrence Que, Jr.* und William B. Tolman*

Obwohl es in der Chemie des hochvalenten Mangans recht häufig anzutreffen ist, wurde das rautenförmige Strukturmotiv des $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns für $M=\text{Cu}$ oder Fe erst vor kurzem in synthetischen Komplexen entdeckt. Die strukturelle und spektroskopische Charakterisierung dieser reaktiven $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Verbindungen wurde möglich durch die Verwendung von Hilfsliganden mit geeignetem Design, Methoden zur Handhabung bei tiefen Temperaturen und Messverfahren wie der Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie und der Röntgenkristallographie mit Flächenzählern für schnelle Datensammlung. Trotz Unterschieden in den Elek-

tronenstrukturen weisen $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerne analoge kovalente Metall-Oxo-Bindungen, bemerkenswert deckungsgleiche Signalmuster im Raman- und Röntgenabsorptionsspektrum sowie eine ähnliche Neigung zur Abstraktion von Wasserstoffatomen aus Substraten auf. Eine weitere gemeinsame Eigenschaft im Zusammenhang mit der Reaktivität ist die Kernisomerisierung, auch wenn dabei unterschiedliche Reaktionswege beschritten werden; bei Fe wurde eine Wanderung des Oxoliganden von einer verbrückenden in eine terminale Position festgestellt, während bei Cu die reversible Bildung einer O-O-Bindung beobachtet wurde, die ein Peroxisomer

ergibt. Unser Verständnis der Biokatalyse wurde durch die Isolierung und umfassende Charakterisierung der $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexe bedeutend vertieft. Insbesondere haben sich dadurch neue Vorstellungen zum Funktionsmechanismus von Nicht-häm-Multimetallenzymen wie Methan-Monooxygenase, Fettsäure-Desaturase oder Tyrosinase bei der Disauerstoffaktivierung ergeben, über die eine Vielfalt von organischen Umwandlungen katalysiert wird.

Stichwörter: Bioanorganische Katalyse • Eisen • Kupfer • Metalloenzyme • Metall-Oxo-Komplexe • Sauerstoffaktivierung

1. Einleitung

Metallvermittelte Oxidationen organischer Verbindungen sind von grundlegender Bedeutung in der organischen Synthese, der industriellen Katalyse und bei Enzymreaktionen. Seit langem bemühen sich Chemiker, die Mechanismen solcher Oxidationen zu enträtseln, letztendlich mit dem Ziel, neue Reagentien zu finden und Reaktivität und Selektivität steuern zu können. Eine Schlüsselfrage betrifft die Natur der oxidierenden Spezies, die die Reaktion direkt beeinflusst. In einigen Fällen fungiert das Oxidationsmittel nicht auf Metallbasis (z.B. bei einem organischen Radikal aus einem Aut氧化ationsprozess), während in anderen Fällen eine Metall-Sauerstoff-Spezies als reaktives Intermediat beteiligt ist.^[1] Die gründliche Charakterisierung solcher Metall-Sauerstoff-

Spezies ist entscheidend für detaillierte Einblicke in den Mechanismus, doch sind sie wegen ihrer reaktiven, oxidierenden Natur nur schwer zu isolieren oder gar direkt zu beobachten. Verschärft betrifft dieses Problem Oxidationsmittel, die Metallionen aus der ersten Reihe der mittleren bis späten Übergangsmetalle enthalten, z.B. Eisen oder Kupfer, die besonders labil und an vielen biochemisch wichtigen Prozessen beteiligt sind. Ein gutes Beispiel hierfür sind Häm-Eisen-Proteine und -Komplexe, deren umfangreiche Untersuchung das mechanistische Grundschema für den Disauerstoffaktivierungsmechanismus an einem Metallzentrum geliefert hat.^[2]

Neuere Arbeiten konzentrieren sich auf Nichthäm-Eisen- und Nichthäm-Kupfer-Zentren in der Biologie, vor allem auf solche mit zwei benachbarten Metallionen, die ungewöhnliche oxidierende Intermediate liefern, welche sich für verschiedenartige organische Funktionalisierungen eignen.^[3] Wichtige Beispiele für solche Zentren und entsprechende Strukturen ausgewählter Zwischenprodukte, deren Beteiligung an den Reaktionen postuliert wurde, sind in Tabelle 1 aufgeführt.^[3, 4] Tieferen Einblick in diese Dimetall-

[*] Prof. Dr. L. Que, Jr., Prof. Dr. W. B. Tolman
Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis
University of Minnesota
207 Pleasant Street SE, Minneapolis, MN 55455 (USA)
Fax: (+1) 612-624-7029
E-mail: que@chem.umn.edu, tolman@chem.umn.edu

Tabelle 1. Beispiele für Enzyme mit aktiven Nichthäm-Dieisen- oder Nichthäm-Dikupfer-Zentren und an der Katalyse beteiligte Schlüsselintermediate.

Enzyme	katalysierte Reaktion	beobachtete und postulierte Intermediate ^[a]	Lit.
Methan-Monoxygenase	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	MMOH-P: (μ -Peroxo)dieisen(III,III), MMOH-Q: Bis(μ -oxo)dieisen(IV,IV)	[3a,b,h]
Fettsäure-Desaturase	$\text{R(CH}_2)_m\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{R(CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	(μ -1,2-Peroxo)dieisen(III,III), Bis(μ -oxo)dieisen(IV,IV)	[4a]
Ribonucleotid-Reduktase (Cofaktor-Bildung)	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Tyr}122-\text{OH} + \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{III}} + \text{Tyr}122-\text{O}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	RNR-R2-P: (μ -1,2-Peroxo)dieisen(III,III), RNR R2-X: (μ -Oxo)eisen(III)-eisen(IV)	[3a,c, 4b]
Ferritin (Ferroxidase-Aktivität)	$4\text{Fe}^{\text{II}} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{\text{III}} + 2\text{H}_2\text{O}$	(μ -1,2-Peroxo)dieisen(III,III)	[4c,d]
Tyrosinase	$\text{Tyrosin} + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{dopa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Dopachinon} + 2\text{e}^-$	(μ - η^2 : η^2 -Peroxo)dikupfer(II,II), Bis(μ -oxo)dikupfer(III,III)	[3d,f,i, 99]

[a] Abbildungen siehe Schema 3.

systeme erhielt man über den Ansatz der „synthetischen Modellierung“ (synthetic modeling); die detaillierte Charakterisierung von O₂-Addukten oder deren Derivate liefert grundlegende spektroskopische, Struktur- und Reaktivitätsdaten, die zur Orientierung dienen und so das Verständnis der

Metalloproteinzentren und letztlich die Entwicklung neuer Katalysatoren fördern können.^[6] Von besonderer Bedeutung ist hier die kürzliche Entdeckung einer neuen Klasse von Eisen- und Kupferkomplexen mit der einfachen „rautenförmigen“ [M₂(μ -O)₂]ⁿ⁺-Kernstruktur (Abbildung 1, M = Fe

William B. Tolman wurde am 20. Mai 1961 in Cleveland, Ohio, geboren. Als Student an der Wesleyan University in Middletown, Connecticut (B.A.-Abschluss 1983), forschte er im Labor von Prof. Alan Cutler auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie. Er promovierte 1987 im Fach Chemie an der University of California, Berkeley, bei Prof. K. Peter C. Vollhardt. Während eines Postdoc-Aufenthalts als Stipendiat der National Institutes of Health und der American Cancer Society im Labor von Prof. Stephen J. Lippard am Massachusetts Institute of Technology verlagerten sich seine Interessen auf das Gebiet der Bioanorganischen Chemie. 1990 wurde er an der Fakultät der University of Minnesota aufgenommen; er ist dort gegenwärtig Distinguished McKnight University Professor. Er wurde mit der Buck-Whitney-Medaille (American Chemical Society), einem National-Young-Investigator-Preis (National Science Foundation), einem Searle-Scholar-Preis und einem Camille-and-Henry-Dreyfus-Teacher-Scholar-Preis ausgezeichnet und erhielt ein Alfred-P.-Sloan-Foundation-Research-Stipendium. Zurzeit gilt sein Hauptforschungsinteresse der synthetischen Modellierung aktiver Zentren von Metalloproteinen und der Entwicklung neuer Katalysatoren für die Synthese von biologisch abbaubaren Polymeren. Den Rest seiner Zeit genießt er zum größten Teil mit seiner Frau Bonnie und seinen drei Kindern Sarah, Claire und Simon.

Lawrence Que, Jr. wurde am 23. April 1949 in Manila auf den Philippinen geboren und erhielt 1969 seinen Bachelor-Grad in Chemie an der Ateneo de Manila University. Anschließend promovierte er an der University of Minnesota bei Prof. Louis H. Pignolet auf dem Gebiet der Koordinationschemie (Ph.D. 1973). Nach Postdoc-Aufenthalten bei Prof. Richard H. Holm am Massachusetts Institute of Technology und bei Professor Eckard Münck an der University of Minnesota (Bioanorganische Chemie) wurde er 1977 an der Fakultät der Cornell University aufgenommen. 1983 kehrte er an die University of Minnesota zurück, wo er zurzeit 3M/Alumni Distinguished Professor of Chemistry und stellvertretender Direktor des Center for Metals in Biocatalysis ist. Zudem ist er derzeit Chief Editor für das Journal of Biological Inorganic Chemistry. Er erhielt ein Alfred-P.-Sloan-Foundation-Research-Stipendium und wurde von den National Institutes of Health mit Research-Career-Development- und MERIT-Preisen ausgezeichnet. Seine Forschungsinteressen gelten vor allem der Aufdeckung von Mechanismen der Disauerstoffaktivierung durch Nichthäm-Eisen-Enzyme unter Verwendung sowohl biophysikalischer als auch biomimetischer Ansätze; er lässt seine Gruppe sowohl die spektroskopischen und mechanistischen Eigenschaften von Metalloenzymen als auch das Design und die Synthese von Struktur- und Funktionsmodellen dieser Enzyme untersuchen. Ein Hauptaspekt seiner Arbeit in den letzten Jahren war die Entwicklung von Strategien zum Auffangen und zur Charakterisierung wichtiger Reaktionsintermediate. Die biomimetischen Untersuchungen haben auch eine neue Forschungsrichtung in der asymmetrischen und der „grünen“ Oxidationskatalyse begründet. Neben den Naturwissenschaften gelten seine Interessen, gemeinsam mit seiner Frau Deb und den Töchtern Emily und Erin, der freien Natur und der Förderung der darstellenden Künste.



L. Que, Jr.

W. B. Tolman

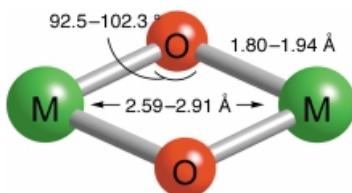


Abbildung 1. Bereiche für ausgewählte Atomabstände [Å] und -winkel [°] in Bis(μ-oxo)dimetall-Kernen (siehe Tabelle 3).

oder Cu). Man kannte dieses Bis(μ-oxo)dimetall-Strukturmotiv bereits für viele Komplexe von Metallionen aus der ersten Hälfte der ersten Übergangsmetallreihe (z. B. für M = Ti,^[7] V,^[8] Cr,^[9] Mn^[10]), die in der Regel recht stabil sind; für Komplexe von Ionen aus der zweiten Hälfte (M = Fe, Co, Ni oder Cu) existierte es jedoch bis zu den jüngsten erfolgreichen Synthesen nur in der Phantasie. Aus den Untersuchungen dieser neuen Verbindungen haben sich neue Vorstellungen über die Funktionsweise von Nichthäm-Multimetallenzymen ergeben.

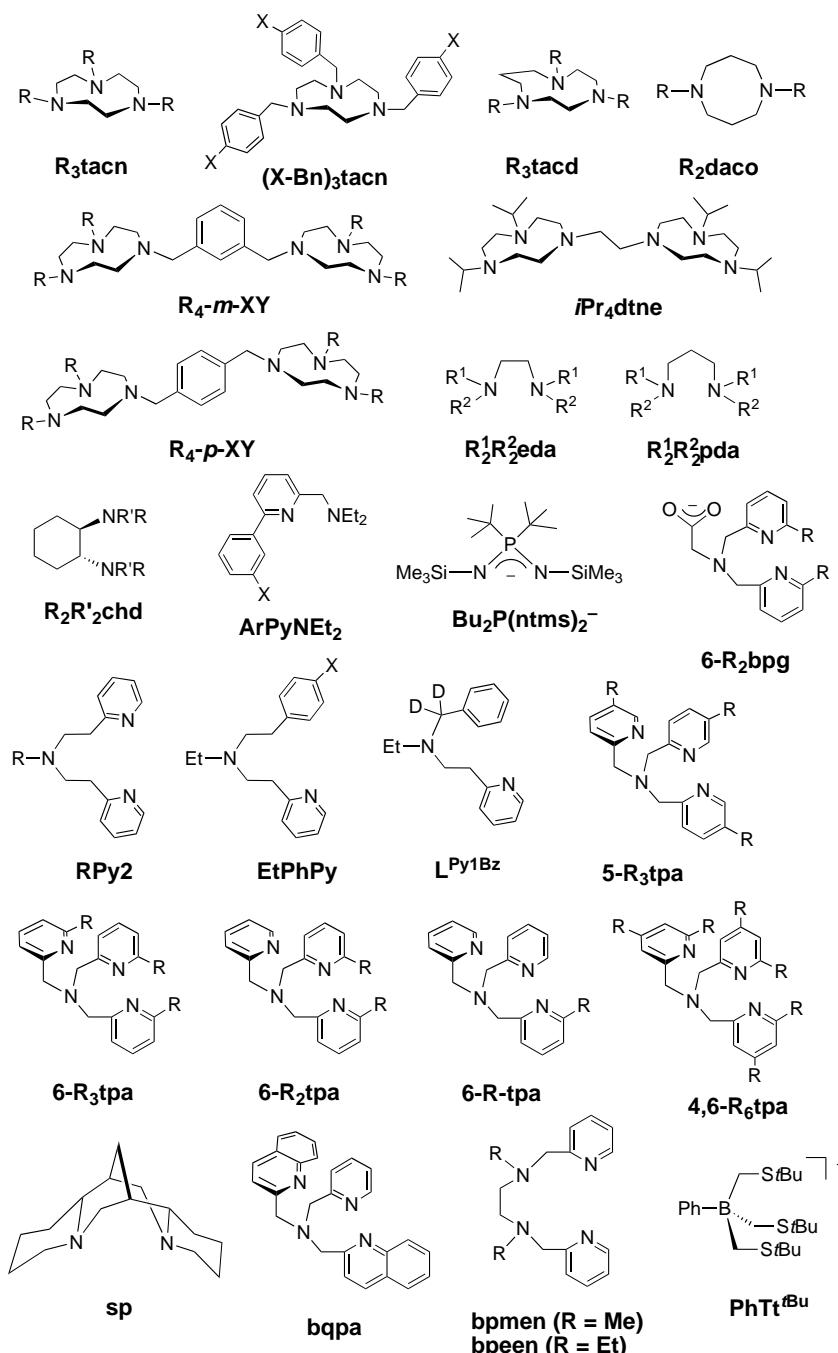
In diesem Aufsatz richten wir das Augenmerk besonders darauf, zugrunde liegende allgemeine chemische Prinzipien aufzudecken und Vergleiche zwischen den synthetischen Bis(μ-oxo)dimetall-Systemen mit Eisen und Kupfer anzustellen, wobei auch auf Spezies mit Co und Ni eingegangen wird. Zu diesem Zweck diskutieren wir, welche erheblichen Anstrengungen zur Charakterisierung der Komplexe mit experimentellen und theoretischen Methoden und zum Verständnis ihrer Reaktivität unternommen wurden. Anschließend befassen wir uns mit der Relevanz dieser Ergebnisse für Disauerstoffaktivierungsprozesse in der biologischen Katalyse. Einige Aspekte der hier vorgestellten Chemie wurden bereits in Übersichtsartikeln behandelt.^[11–13]

2. Synthesen

2.1. Allgemeines

Wie bereits erwähnt, sind Komplexe mit dem $[M_2(\mu\text{-O})_2]^{n+}$ -Kern für M = Mn in den Oxidationsstufen (III, III), (III, IV) und (IV, IV) bereits seit vielen Jahren bekannt.^[10] Die $[Mn_2(\mu\text{-O})_2]^{n+}$ -Verbindungen sind thermodynamisch recht stabil und werden typischerweise als kristalline Feststoffe isoliert, die unter Umgebungsbedingungen lange Zeit beständig sind. Bis(μ-oxo)dimetall-Kerne mit Übergangsmetallionen aus der zweiten Hälfte der ersten Reihe

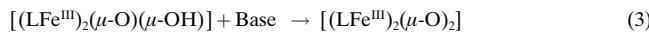
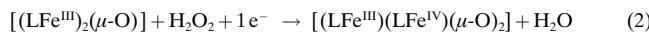
(M = Fe, Co,^[14] Ni,^[14–17] Cu) sind dagegen recht reaktiv und bei Raumtemperatur eher instabil. Die erfolgreiche Isolierung und Charakterisierung von Komplexen dieser Metalle wurde durch zwei Schlüsselsynthesestrategien möglich: 1) durch Handhabung der Lösungen und Feststoffe bei tiefen Temperaturen zur Vermeidung von unerwünschten Zersetzungreaktionen und 2) durch Verwendung von chelatisierenden Hilfsliganden, die die Kristallisation erleichtern und intermolekulare Wechselwirkungen verhindern (Schema 1). Es gibt für diese Methoden Präzedenzfälle, insbesondere für die Isolierung von Häm-Eisen- und Häm-Kupfer-Komplexen mit Oxo-, Superoxo- und Peroxogruppen.^[2, 6c, 18] Auch technologische Fortschritte waren für die kürzlich erfolgreiche



Schema 1. Zur Herstellung von Komplexen mit $[M_2(\mu\text{-O})_2]^{n+}$ -Kernen verwendete Liganden mit den im Text verwendeten Abkürzungen.

Charakterisierung der $[M_2(\mu-O)_2]^{n+}$ -Verbindungen ($M = Fe, Co, Ni, Cu$) entscheidend; besonders wertvoll war die Entwicklung der Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie (ESI-MS)^[19] und der Röntgenbeugung mit Flächenzählern für die schnelle Datensammlung an temperaturempfindlichen Lösungen bzw. Kristallen. Auch die reproduzierbare Herstellung von Vorstufenmolekülen mit passendem Design war eine Grundvoraussetzung für die meisten Syntheseversuche; diesbezüglich waren erhebliche Anstrengungen notwendig, damit schließlich die gewünschten Bis(μ -oxo)-Komplexe in ausreichender Reinheit und Menge für eine gründliche Charakterisierung erhalten werden konnten.

Die beim Versuch der Herstellung der Bis(μ -oxo)dieisen- und Bis(μ -oxo)dikupfer-Verbindungen angewendeten Reaktionen umfassten die in den (teils nicht stöchiometrischen) Gleichungen (1)–(3) gezeigten allgemeinen Typen. In Reaktion (1) erfolgt eine Vierelektronen-Reduktion von O_2 durch

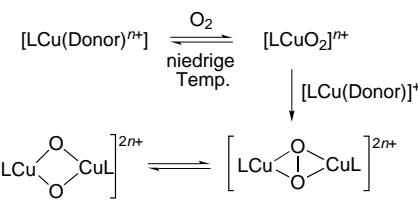


eine Cu^I -Vorstufe, was zum Einbau beider O-Atome in den Bis(μ -oxo)dikupfer-Kern führt. Für die Isolierung von Kupferverbindungen war dies die wichtigste Methode; in einigen Fällen wurde sie auch für Versuche zur Herstellung von Eisen- und – in einem Fall – Nickel-Analoga verwendet.^[17] Die Reaktion (2) umfasst die Reduktion von H_2O_2 durch eine Dieisen(III)-Vorstufe und ähnelt dem „shunt pathway“, der bei Häm-Eisen-Enzymen und -Komplexen für die Bildung von Monoeisen-Oxo-Intermediaten angewendet wird.^[2] Eine ähnliche Methode wurde für die Umwandlung von Bis(μ -hydroxo)dinickel(II,II)- und Bis(μ -hydroxo)dicobalt(II,II)-Komplexen in die entsprechenden Bis(μ -oxo)dimetall(III,III)-Derivate angewendet.^[14–16] Gleichung (3) beschreibt einen Weg, der über die Deprotonierung eines verbrückenden Hydroxoliganden in einer Dieisen(III,III)-Vorstufe verläuft. Einzelheiten der für die Synthese der Cu- und Fe-Spezies angewendeten Methoden werden in Abschnitt 2.2 beschrieben.

2.2. Beschreibung der Synthesen

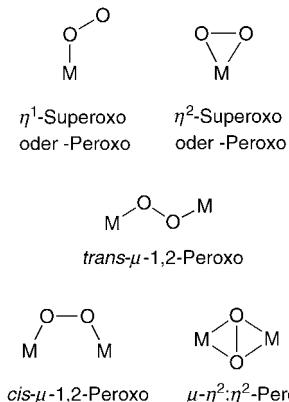
2.2.1. Bis(μ -oxo)dikupfer(III,III)

Die Umsetzung von LCu^I -Komplexen mit O_2 (1 atm) bei tiefen Temperaturen ($< -40^\circ C$) ist die übliche Methode für die Synthese von Bis(μ -oxo)dikupfer-Verbindungen, die mit einer Vielfalt von Liganden hergestellt wurden (Schema 1, 2).^[20–37] Die Identifizierung der Produkte erfolgte spektroskopisch sowie in ausgewählten Fällen röntgenkristallographisch und durch Tieftemperatur-ESI-MS. In einigen Fällen liegen auch Informationen zum Mechanismus der Oxygenierung vor, erhalten durch temperaturabhängige kinetische Stopped-Flow-Experimente.^[21, 23, 24, 27] Die Befunde sprechen für den in Schema 2 gezeigten Weg, bei dem zunächst ein 1:1-Cu/ O_2 -Addukt entsteht, vermutlich eine (Superoxo)-



Schema 2. Verallgemeinerter Ablauf der Bildung von Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen durch die Oxygenierung von Kupfer(I)-Vorstufen mit Hilfsliganden L (Schema 1); Donor = CH_3CN oder $CH_2=CH_2$. Die Ladung n beträgt 1 für L = R_2tacn ($R = Me, iPr$, Aryletherdimer), $(X-Bn)_3tacn$, $\frac{1}{2}iPr_4dtne$, $\frac{1}{2}iPr_4-p-XY$, R_2daco , $R_2R'_2chd$ ($R, R' = Me, Et$), $R_2^1R_2^2pdpa$, $R_2^1R_2^2eda$, $MePy_2$, $EtPhPy$, 6-R₂tpa und ArPyNEt₂; n = 0 gilt für L = $Bu_2P(nms)_2^-$.

kupfer(II)-Spezies, die mit bereits identifizierten Beispielen verwandt ist (Schema 3).^[18, 38] Es folgt eine Abfangreaktion durch eine zweite Cu^I -Spezies unter Bildung eines (μ -Peroxo)dikupfer(II,II)-Intermediats, das anschließend über einen O-O-Bindungsbruch das Bis(μ -oxo)dikupfer(III,III)-Endprodukt liefert. Es wurden Produktslösungen und/oder -feststoffe



Schema 3. Häufig vorkommende Strukturen von Metall-Disauerstoff-Addukten.

gefunden, die nur Peroxo-, nur Bis(μ -oxo)- oder aber Gemische beider Spezies enthalten, woraus sich schließen lässt, dass es von der Natur des Hilfsliganden L abhängt, ob die O-O-Bindung gespalten wird oder nicht. In einigen Fällen gibt es direkte Hinweise, die für das in Schema 2 dargestellte Gleichgewicht zwischen Peroxo- und Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen sprechen,^[21, 33, 35, 39] in anderen Fällen sind die Hinweise jedoch nur indirekt oder fehlen. Diese Fragen werden in Abschnitt 6.1 näher erörtert.

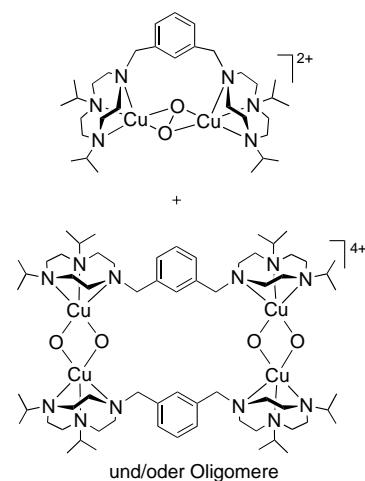
Der in Schema 2 gezeigte Gesamtreaktionsweg scheint zwar allgemein zuzutreffen, doch wurden Unterschiede in den relativen Geschwindigkeiten der einzelnen Schritte gefunden. Für die Reihe der makrocyclischen Liganden L = $R_2R'tacn$ ($R = R' = iPr$; $R = iPr$, $R' = Bn$), iPr_4-m-XY , iPr_4-p-XY und $\frac{1}{2}iPr_4dtne$ zeigen die kinetischen Daten, dass die Bildung des 1:1-Cu/ O_2 -Addukts geschwindigkeitsbestimmend ist; die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts P wird folglich durch den Ausdruck $d[P]/dt = k[O_2][Cu^I\text{-Komplex}]$ beschrieben. Ausgewählte Aktivierungsparameter für diesen Schritt sind in Tabelle 2 aufgeführt. Gemische aus Peroxo- und Bis(μ -oxo)-Spezies, die in einem schnellen Gleichgewicht stehen müssen,

Tabelle 2. Ausgewählte Aktivierungsparameter für Oxygenierungen von Cu^I-Komplexen.

Hilfsligand	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Geschwindigkeitsgesetz ^[a]	Lit.
iPr ₃ tacn	37.2(5)	-62(2)	$k[\text{O}_2][\text{Komplex}]$	[21]
iPr ₄ -m-XY	39.4(5)	-30(2)	$k[\text{O}_2][\text{Komplex}]$	[24]
iPr ₄ dtne	39.4(1)	-32.0(4)	$k[\text{O}_2][\text{Komplex}]$	[23]

[a] Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Bis(μ -oxo)- und/oder Peroxodikupfer-Produkten.

um die beobachtete Kinetik zu erklären, beobachtet man für L = iPr₃tacn; mit L = Bn₃tacn, $\frac{1}{2}$ iPr₄dtne und iPr₄-p-XY (ebenso wie mit anderen Liganden, für die keine kinetischen Daten für die Oxygenierung vorliegen) werden hingegen ausschließlich die Bis(μ -oxo)-Komplexe gebildet. Komplizierter ist die Situation für iPr₄-m-XY, da hier nach der anfänglichen O₂-Bindung die intramolekulare Peroxo- und die intermolekulare Bis(μ -oxo)-Komplexbildung konkurrieren (Schema 4).

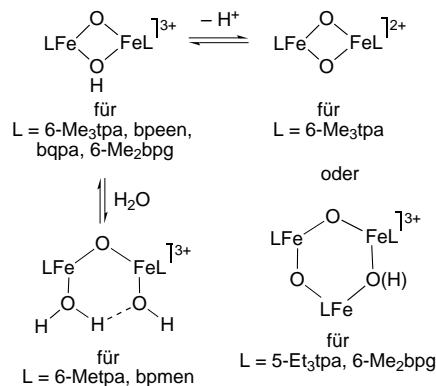


Schema 4. Die beiden bei der Oxygenierung des Dikupfer(I,I)-Komplexes von iPr₄-m-XY beobachteten Produkte; die „intramolekulare“ Spezies (oben) überwiegt in verdünnter Lösung (<0.1 mM), die „intermolekulare“ (unten) bei hohen Konzentrationen (>2.0 mM).^[24]

Ein anderes kinetisches Verhalten findet man für L = EtPhPy und RPy2 (R = PhCH₂CH₂), bei denen die Produktbildungsgeschwindigkeiten in 2. Ordnung von [LCu^I] abhängen.^[27, 40] Dies lässt darauf schließen, dass hier das Auffangen von LCuO₂ durch LCu^I geschwindigkeitsbestimmend ist. Zu erwähnen ist, dass im Fall von RPy2 der (μ - η^2 : η^2 -Peroxo)dikupfer-Komplex als Produkt beobachtet wird und dass auf eine Bis(μ -oxo)-Spezies nur aus Ergebnissen der Zersetzungskinetik geschlossen werden kann. Gegenwärtig ist noch unklar, was die relative Geschwindigkeit der 1:1-Adduktbildung und das anschließende Auffangen durch Cu^I bei den Komplexen steuert, die Bis(μ -oxo)-Produkte ergeben; mit diesen Fragen beschäftigt man sich jedoch im Zusammenhang mit anderen kupferhaltigen Systemen, die andere Typen von oxygenierten Zwischenprodukten bilden.^[41]

2.2.2. Bis(μ -oxo)dieisen(III,III)

Die Synthese des ersten kristallographisch charakterisierten Bis(μ -oxo)dieisen-Komplexes, eine Dieisen(III,III)-Spezies,^[42] basierte auf den leicht ablaufenden Säure/Base/Aquatisierungsreaktionen, die in Schema 5 dargestellt sind.^[43] Die relativen Stabilitäten der abgebildeten Spezies unterscheiden sich je nach überdachendem Liganden L; es sind

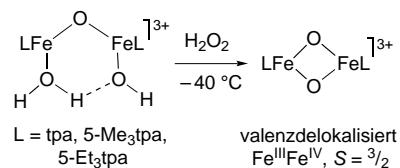


Schema 5. Zwischen verschiedenen Aqua-, Hydroxo- und Oxo-Eisen-Spezies beobachtete wechselseitige Umwandlungen. Es ist jeweils angegeben, welche Spezies röntgenkristallographisch charakterisiert wurde.^[43, 47]

Beispiele für jeden Typ strukturell charakterisiert worden. Die Komplexe $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{3+}$ verdienen besondere Erwähnung aufgrund ihrer neuartigen Kernstruktur (die vorher nur bei M = Mn^{IV}^[44] und Cr^{III}^[45] beobachtet worden war) und weil sie für Vergleiche mit Bis(μ -oxo)-Spezies herangezogen werden können. Sie wurden durch Oxidation von Fe^{II}-Salzen durch tBuOOH in Gegenwart von L^[43, 46] oder durch Reaktion von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{OAc})]^+$ mit Et₃N in MeOH (L = 6-Me₂bpg)^[47] hergestellt. Diese Verbindungen dienen als nützliche Vorstufen für den Zugang zu oxoverbrückten Polyeisen(III)-Verbindungen über Deprotonierungsreaktionen (pK_S-Werte ca. 16–18 in CH₃CN). So führte insbesondere die Umsetzung von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{3+}$ für L = 6-Me₃tpa oder 4,6-Me₆tpa (pK_S 15.9 bzw. 16.3 in CH₃CN) mit Et₃N zu $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$. Mit anderen Liganden ohne 6-Me-Substituenten bilden sich dagegen dreikernige Komplexe wie $[\text{L}_3\text{Fe}_3(\mu_2\text{-O})_3]^{3+}$ (L = 5-Et₃tpa) oder $[\text{L}_3\text{Fe}_3(\mu_2\text{-O})_2(\mu\text{-OH})]^{3+}$ (L = 6-Me₂bpg; Schema 5).^[43, 47]

2.2.3. Bis(μ -oxo)dieisen(III,IV)- und verwandte Spezies

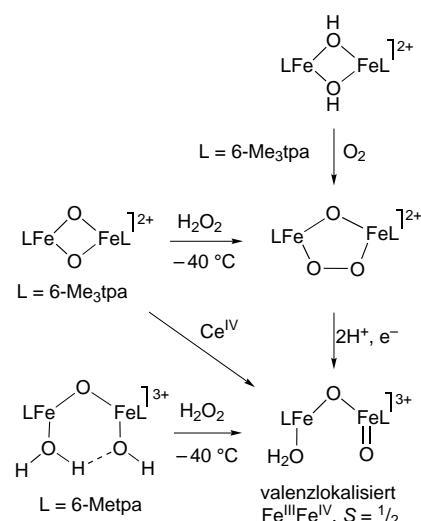
Die Reaktion von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (Schema 6; L = tpa, 5-Me₃tpa, 5-Et₃tpa) mit H₂O₂ bei T = -40 °C führt zur Bildung einer tiefgrünen Spezies.^[48] Anhand umfangrei-



Schema 6. Synthese von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ (L = tpa, 5-Me₃tpa, 5-Et₃tpa).^[48b, 49]

cher Daten aus spektroskopischen, ESI-MS-[48] und röntgenkristallographischen Untersuchungen ($L = 5\text{-Et}_3\text{tpa}$)^[49] wurde diese Spezies als $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ identifiziert. Wie in Abschnitt 5 genauer ausgeführt wird, lässt sie sich am besten als valenzdelokalisiertes Molekül mit einem magnetisch gekoppelten Low-Spin ($S = \frac{1}{2}$)-Fe^{III}/Low-Spin ($S = 1$)-Fe^{IV}-Paar beschreiben, das einen $S = \frac{3}{2}$ -Gesamtgrundzustand ergibt.

Ein verwandter Dieisen(III,IV)-Komplex mit $L = 6\text{-Metpa}$ war auf ähnlichem Weg zugänglich, doch führte der relativ kleine Unterschied im Ligandensubstitutionsmuster (6-H → 6-Me an einer der Pyridinseitengruppen) zu wichtigen Veränderungen hinsichtlich der Elektronenstruktur und offensichtlich auch der Geometrie (Schema 7).^[50] Das mit $L = 6\text{-Metpa}$ gebildete Produkt wird als $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{3+}$ formuliert; EPR- und Mößbauer-spektroskopische Ergebnisse weisen

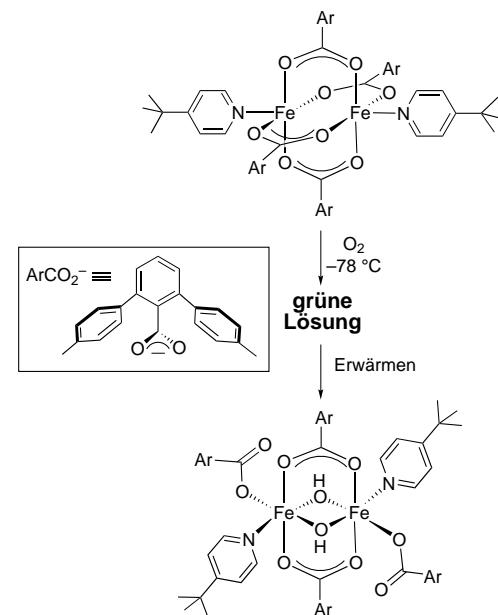


Schema 7. Bildung von Dieisen(III,IV)-Komplexen mit 6-Metpa- oder 6-Me₃tpa-Hilfsliganden.^[50, 52, 53]

darauf hin, dass es ein valenzlokalisiertes, antiferromagnetisch gekoppeltes High-Spin-Fe^{III}/High-Spin-Fe^{IV}-Paar mit einem $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustand enthält. Seine Spektren ähneln denen eines biologischen Schlüsselintermediats, der Verbindung „X“ in der Ribonucleotid-Reduktase (siehe Abschnitt 7).^[3a,c] Eine Spezies mit ähnlichen Eigenschaften erhält man durch Umsetzung von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ ($L = 6\text{-Me}_3\text{tpa}$) mit H_2O_2 .^[51] Hier bildet sich die hochvalente Spezies über ein Zwischenprodukt mit einem (μ -Peroxo)(μ -oxo)dieisen(III,III)-Kern (Schema 7). Die Oxygenierung einer 6-Me₃tpa-überdachten Bis(μ -hydroxo)dieisen(II,II)-Vorstufe führte zu dem gleichen Peroxo-Zwischenprodukt und hochvalenten Produkt.^[52] In neueren Arbeiten wurde dieses $S = \frac{1}{2}$ -Produkt auch durch chemische oder elektrochemische Oxidation von $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ ($L = 6\text{-Me}_3\text{tpa}$) erzeugt; die gesammelten Daten lassen darauf schließen, dass eine verbrückende und eine terminale Oxoeinheit vorliegen, entstanden durch eine Ringöffnungs-isomerisierung des Bis(μ -oxo)dieisen(II,IV)-Kerns.^[53]

Einen $S = \frac{1}{2}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplex erhält man auch mit Hilfsliganden mit Donoratomen ganz anderer Art als im tpa-Gerüst. Die Umsetzung einer CH_2Cl_2 -Lösung der Schaufelradkomplexe $[\text{Fe}_2(\text{O}_2\text{CAR})_4(4\text{-tBuPy})_2]$ mit O_2 bei -78°C

führte zur Bildung metastabiler grüner Spezies, die sich beim Erwärmten zu einer Bis(μ -hydroxo)bis(μ -1,3-carboxylato)-dieisen(III,III)-Verbindung zersetzen (Schema 8).^[54] Anhand von EPR- und Mößbauer-spektroskopischen Daten wurde vorgeschlagen, dass die grüne Lösung aus einem Gemisch von



Schema 8. Oxygenierung eines Dieisen(II,II)-Komplexes, der durch einen sterisch gehinderten Carboxylatliganden koordiniert ist.^[54, 55]

drei Spezies besteht: 1) ein antiferromagnetisch gekoppelter Dieisen(III,III)-Komplex, 2) eine $S = \frac{1}{2}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindung als das grüne Chromophor^[55] und 3) ein $S = \frac{1}{2}\text{-Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplex. Basierend auf den zu der Zeit verfügbaren Literaturdaten wurde für letztere Spezies ein Bis(μ -oxo)-Strukturmotiv postuliert; jedoch sollte aufgrund der kürzlichen Identifizierung der isomeren verbrückenden/terminalen Oxo-Anordnung bei zumindest einer der $S = \frac{1}{2}$ -Spezies ($L = 6\text{-Me}_3\text{tpa}$, erhalten durch chemische Oxidation)^[53] diese alternative Struktur in Betracht gezogen werden.

3. Kristallstrukturen

Die röntgenkristallographische Charakterisierung der Bis(μ -oxo)dikupfer- und Bis(μ -oxo)dieisen-Komplexe war für die eindeutige Identifizierung ihrer neuartigen Clusterkerne entscheidend, da sie eine detaillierte Analyse der spektroskopischen und physikalisch-chemischen Daten ermöglichte und eine solide Basis für den Vergleich mit relevanten Metalloproteinen lieferte. Die Charakterisierung wurde zwar durch die thermische Instabilität der Komplexe erschwert, doch ließ sich eine Reihe von Strukturen durch die Anwendung von Tieftemperaturtechniken und Methoden zur schnellen Datensammlung mit Flächenzählern erfolgreich bestimmen. Ausgewählte Atomabstände und -winkel für alle bis heute beschriebenen Komplexe mit $[\text{M}_2(\mu\text{-O})_2]^{n+}$ -Kernen ($\text{M} = \text{Cu}$ und Fe) sind in Tabelle 3 aufgeführt. Zum Vergleich wurden auch Daten für ausgewählte Verbindungen mit

Tabelle 3. Strukturdaten für Bis(μ -oxo)dimetall- und verwandte Komplexe.^[a]

Eintrag	Kern	Hilfsliganden ^[b]	$M \cdots M$	$M\text{-O}$	$\angle M\text{-O}\text{-}M$	Lit.
1	$Cu_2^{III}(\mu\text{-O})_2$	Me_2Et_2chd	2.743(1)	1.814(6) 1.809(6) 1.796(6) 1.804(6)	98.9(3) 98.8(3)	[26]
2		$Bn_3tacn^{[c]}$	2.794(2)	1.803(5) 1.808(5)	101.4(2)	[21, 22]
3		$iPr_4dtne^{[c]}$	2.793(1)	1.827(4) 1.836(4) 1.824(4) 1.823(4)	99.3(2) 99.0(2)	[23]
4		6-Me ₂ tpa	2.758(4)	1.806(9) 1.799(8)	99.8(4)	[30]
5		MePy2 ^[d]	3.445(2)	1.905(5) 1.922(6)	128.4(3)	[28]
6		$Bu_2P(ntms)_2^-$	2.906(1)	1.865(3) 1.864(3)	102.3(2)	[32]
7		$Et_4eda^{[e]}$	2.75	1.80		[77a]
8		$Me_4Pda^{[e]}$	2.85	1.81		[34]
9	$Fe_2^{III}Fe^{IV}(\mu\text{-O})_2$	5-Et ₃ tpa	2.683(1)	1.805(3) 1.860(3)	94.07(1)	[49]
10		5-Me ₃ tpa ^[e]	2.59	1.77 1.94		[48b]
11	$Fe_2^{III}(\mu\text{-O})_2$	6-Me ₃ tpa	2.716(2)	1.844(3) 1.916(4)	92.5(2)	[42, 43]
12	$Fe_2^{III}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})$	bpeen	2.835(1)	1.850(3) 1.976(4) 1.846(3) 1.993(4)	91.1(2) 100.2(2)	[42]
13		Me ₂ bpg	2.899(2)	1.873(8) 1.962(6)	91.5(3) 103.9(4)	[47]
14	$Fe_2^{III}(\mu\text{-OH})_2$	4-Me ₂ Ndipic ^[f]	3.118(3)	1.937(6) 1.986(9)	105.3(4)	[61b]
15		$ArCO_2^-$, $Bn_2en/Bnen^{[g]}$	2.9788(6)	1.9726(17) 1.9977(17) 1.9852(17) 1.9805(16)	96.97(7) 97.64(7)	[56]
16		$ArCO_2^-$, Pyridin ^[h]	2.8843(9)	2.012(2) 1.986(2)	92.33(10)	[57]
17	$Ni_2^{III}(\mu\text{-O})_2$	Tp ^{Me²⁺[i]}	2.882(3)	1.841(7) 1.870(8)	101.9(3)	[14]
18		6-Me ₃ tpa	2.924(1)	1.888(6) 1.854(7)	102.8(3)	[15]
19		$PhTt^{Bu}[e]$	2.83	1.82		[17]
20	$Co_2^{III}(\mu\text{-O})_2$	Tp ^{Me²⁺[i]}	2.728(2)	1.783(4) 1.796(5)	99.3(2)	[14]
21	$Ga_2^{III}(\mu\text{-O})_2$	$L^{dipp}[j]$	2.5989(3)	1.8536(9) 1.8485(9)	88.18(4)	[64]

[a] Wo nicht anders angegeben, stammen die Daten aus Röntgenkristallstrukturen; Abstände in Å, Winkel in °; Standardabweichungen in Klammern.

[b] Wo nicht anders angegeben, entsprechen die Abkürzungen für die Liganden den in Schema 1 gezeigten Strukturen. [c] Es wurden Liganden mit perdeuterierten Substituenten verwendet. [d] Strukturdaten (z.B. $O \cdots O = 1.666(12)$ Å) weisen auf eine Fehlordnung von Bis(μ -oxo)- und $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxidokupfer-Isomeren (feste Lösung) hin. [e] Die Daten stammen aus EXAFS-Messungen. [f] 4-Dimethylamino-2,6-dicarboxylatopyridin. [g] $ArCO_2^- = 2,6$ -Ditolylbenzoat, $Bn_2en = N,N$ -Dibenzylethylendiamin, $Bnen = N$ -Benzylethylendiamin, mit $[Fe_2(\mu\text{-OH})_2(1,2\text{-}\mu\text{-}ArCO_2)]^{3+}$ -Kern. [h] Mit $[Fe_2(\mu\text{-OH})_2(1,2\text{-}\mu\text{-}ArCO_2)]^{2+}$ -Kern. [i] Tp^{Me²⁺} = Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)hydroborat. [j] $L^{dipp} = 2,4$ -Bis(2,6-diisopropylphenylimido)pentan.

Ni-[14, 15, 17] und Co-[14]-Kernen und Verbindungen mit verwandten (z.B. hydroxoverbrückten) Kernstrukturen aufgenommen.

Wie ein Überblick über die in Tabelle 3 aufgeführten Parameter zeigt, besteht eine generelle Ähnlichkeit innerhalb eines breiten Spektrums von Komplexen mit dem Bis(μ -oxo)dimetall-Strukturmotiv; dies ist in der schematischen Darstellung in Abbildung 1 wiedergegeben. Trotz der Unterschiede hinsichtlich der Metallionen, ihrer Oxidationsstufen und der Hilfsliganden liegen die Abstände und Winkel für die $[M_2(\mu\text{-O})_2]^{n+}$ -Einheit in einem relativ engen Bereich. Diese

geringe Variation der Strukturparameter in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Metallocidoxidationsstufen und Liganden wurde zuvor bereits bei $M = Mn$ festgestellt;^[10] der Befund ist jetzt auf andere Metallionen mit abweichenden Koordinationszahlen zu übertragen. Wichtige allgemeine Charakteristika des Kerns, deren Kombination ihn von verwandten Strukturen unterscheidet, sind (wie Abbildung 1 zeigt) die kurzen Intermetall- und Metall-Oxo-Abstände, die im Wesentlichen planare M_2O_2 -Anordnung und spitze M-O-M-Winkel. Der Ersatz einer oder beider μ -Oxobrücke(n) durch

eine bzw. zwei μ -Hydroxoeinheit(en) führt in der Regel zu einer Expansion des Kerns, die sich in verlängerten M···M- und M-O-Abständen sowie größeren M-O-M-Winkeln widerspiegelt; das Vorhandensein von zusätzlichen Brückenliganden wie Carboxylatliganden kann diesem Effekt allerdings entgegenwirken.^[56, 57]

3.1. Kupfer

In Abbildung 2 sind die bis heute beschriebenen Strukturen im Kristall von Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen wiedergegeben. Sie weisen analoge Abmessungen der $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kerne auf (Tabelle 3; Einträge 1–4 und 6); Unterschiede bestehen jedoch hinsichtlich der Metallkoordinationszahlen und -geometrien, die mit der Zahl der N-Donoratome der Hilfsliganden korrespondieren. So ist jedes Kupferion mit den zweizähnigen $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{chd}$ -^[26] oder $\text{Bu}_2\text{P}(\text{ntms})_2^-$ -Liganden quadratisch-planar,^[32] mit den facial koordinierenden, dreizähnigen Bn_3tacn - und $i\text{Pr}_4\text{dtne}$ -Liganden quadratisch-pyramidal^[21–23] und mit dem vierzähnigen tripodalen 6-Me₂tpa-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert.^[30] Der neutrale Komplex mit dem Liganden $\text{Bu}_2\text{P}(\text{ntms})_2^-$ ^[32] ist hinsichtlich seiner Kerngeometrie in gewissem Sinne anomal, da er relativ lange Cu···Cu- und Cu-O-Abstände aufweist (Tabelle 3, Eintrag 6). Wie für Kupfer in den Oxidationsstufen +III oder +II zu erwarten, sind die Abstände zwischen dem Metallion und den axialen Donoratomen in den quadratisch-pyramidalen und verzerrt oktaedrischen Umgebungen größer

als die äquatorialen Metall-Ligand-Abstände (Daten nicht angegeben). Die axialen Donoratome sind im Bn_3tacn -Komplex *anti* angeordnet, im $i\text{Pr}_4\text{dtne}$ -Komplex werden sie hingegen durch die Ethylenbrücke zwischen den Makrocyclen in eine *syn*-Konformation gezwungen. Die $i\text{Pr}_4\text{dtne}$ -Ethylenbrücke scheint zudem eine leichte Verzerrung des Bis(μ -oxo)-Kerns aus der Planarität hervorzurufen, wie aus dem Diederwinkel von ca. 13° zwischen den O-Cu-O- und Cu-O-Cu-Ebenen geschlossen werden kann.^[23]

Hilfreich ist ein Vergleich der gemeinsamen Strukturmerkmale der $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kerne mit denen der verwandten $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ - und $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)]^{2+}$ -Einheiten mit ähnlichen Hilfsliganden (Abbildung 3).^[22, 58] Wie oben erwähnt, sind die Intermetall- und die Metall-Sauerstoff-Abstände im $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ -Kern vergrößert. Bei einer Unterscheidung der Bis(oxo)- und der Bis(hydroxo)-Kerne allein auf der Basis von Intermetallabständen ist jedoch Vorsicht angebracht, denn ein langer Cu···Cu-Abstand von 2.906(1) Å wurde auch bei dem neutralen Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplex mit $\text{Bu}_2\text{P}(\text{ntms})_2^-$ ^[32] beobachtet. Der Cu···Cu-Abstand in dem ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$)dikupfer-Isomer des Bis(μ -oxo)-Kerns ist bedeutend größer^[59] und geht zudem mit einem verkleinerten O-O-Abstand einher, der auf eine Bindung zwischen diesen Atomen hindeutet.^[58, 60] Die Metall-Ligand-Bindungsabstände in den $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ - und $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)]^{2+}$ -Kernen sind generell länger als in den Bis(μ -oxo)dikupfer-Verbindungen, was mit der Zuordnung von Cu_2^{II} zu den beiden ersten Spezies und von Cu_2^{III} zu letzterer in Einklang ist (siehe Abschnitt 5).

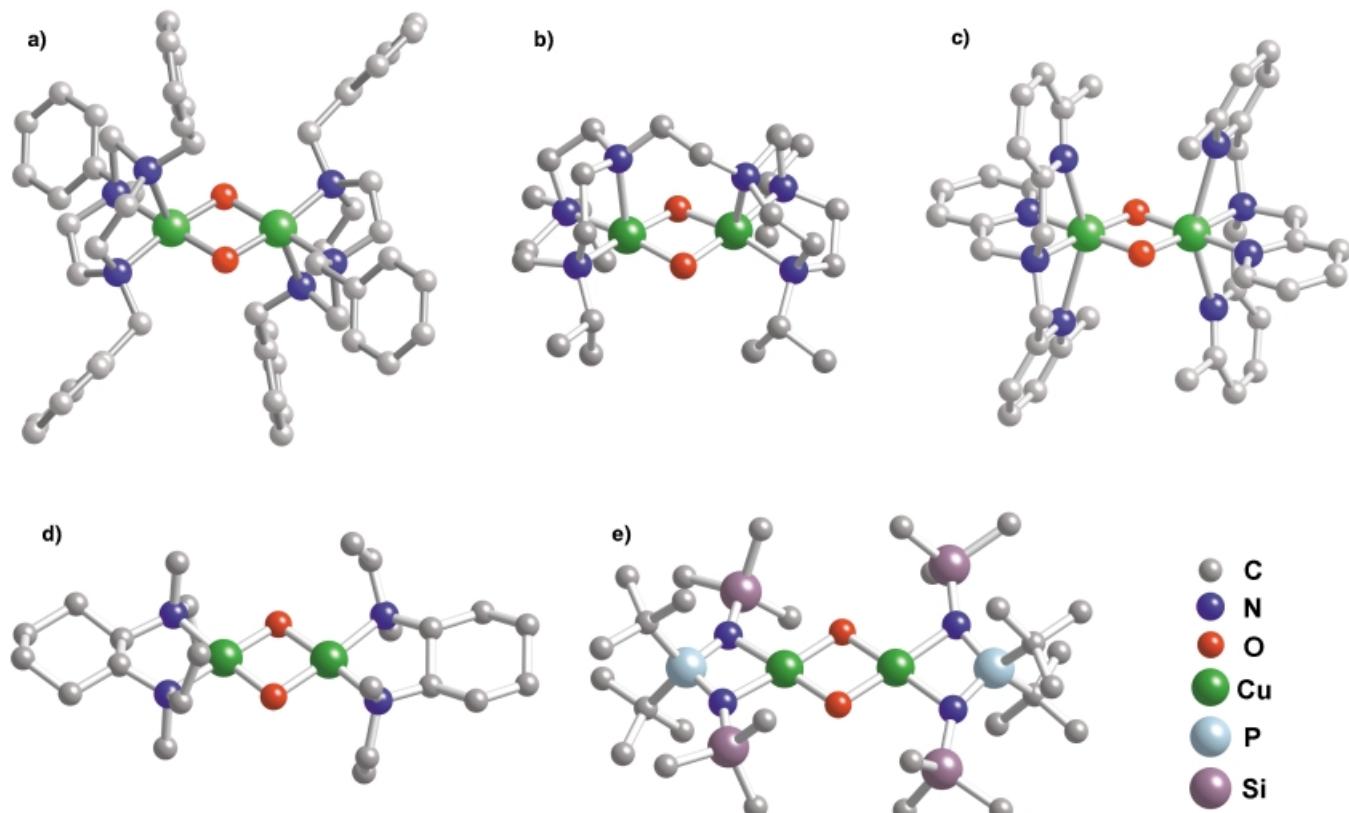


Abbildung 2. Strukturen im Kristall von a) $[(\text{D})_{21}\text{-Bn}_3\text{tacn}]_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2^{2+}$,^[21, 22] b) $[(\text{D})_{28}\text{-}i\text{Pr}_4\text{dtne}]_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2^{2+}$,^[23] c) $[(6\text{-Me}_2\text{tpa})_2]_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2^{2+}$,^[30] d) $[(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{chd})_2]\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2^{2+}$ ^[26] und e) $[(\text{Bu}_2\text{P}(\text{ntms})_2)_2]\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2^{2+}$.^[32]

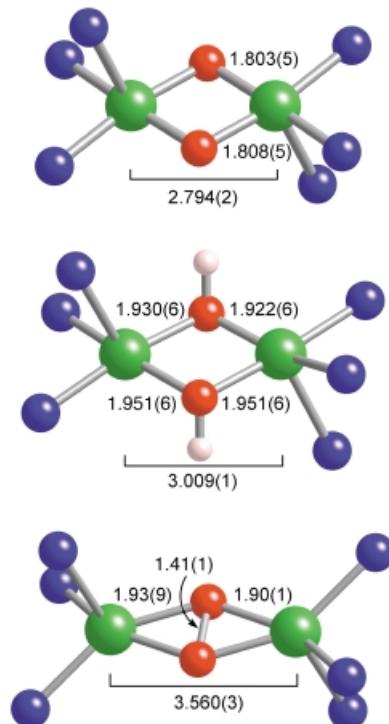


Abbildung 3. Prototypische $[Cu_2^{III}(\mu\text{-O})]^{2+}$ - (oben), $[Cu_2^{II}(\mu\text{-OH})_2]^{2+}$ - (Mitte) und $[Cu_2^{II}(\mu\text{-}\eta^2\text{-O}_2)]^{2+}$ -Kerne (unten) aus den jeweiligen Strukturen im Kristall von $\{[(D)_{21}\text{-Bn}_3\text{tacn}]_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2\}(\text{SbF}_6)_2$,^[21, 22] $\{(\text{iPr}_2\text{H-tacn})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})_2\}(\text{BPh}_3)_2$ ^[22] und $[\text{Tp}_2^{Pr2}\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-O}_2)]$.^[58] Ausgewählte Atomabstände in Å, Standardabweichungen in Klammern.

3.2. Eisen

Abbildung 4 zeigt die charakteristischen Merkmale der in ausgewählten Dieisenkomplexen mit verbrückenden Oxo- und/oder Hydroxoliganden gefundenen Kerne. Es ist nur eine einzige Kristallstruktur eines Bis(μ -oxo)dieisen(III,III)-Komplexes, $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2$, bekannt.^[42, 43] Seine Topologie ähnelt insgesamt stark der der Bis(μ -oxo)dikupfer- und Bis(μ -oxo)dinickel-Komplexe mit den gleichen 6-Me₃tpa- oder den ähnlichen 6-Me₂tpa-Liganden (Abbildung 2),^[15, 30] jedoch sind verschiedene ungewöhnliche Aspekte der Dieisen-Kernstruktur bemerkenswert (Tabelle 3, Eintrag 11). Zunächst einmal unterscheiden sich die Fe- μ -O-Bindungslängen signifikant; es liegen eine kurze *trans*-ständige Bindung zum Amin-N-Atom des Liganden (1.844(3) Å) und eine längere *trans*-ständige Bindung zu einem Pyridindonoratom (1.916(4) Å) vor. Diese ausgeprägte Asymmetrie im Kern ($\Delta r = 0.076$ Å) findet sich auch bei $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OR})_2]^{4+}$ -Komplexen (R = H oder Alkyl/Aryl),^[61] steht jedoch im Gegensatz zu den weniger unterschiedlichen Abständen, die man bei Bis(μ -oxo)dimetall-Verbindungen mit M = Cu, Mn, V oder Cr beobachtet. Die Fe- μ -O-Abstände sind deutlich länger als bei Dieisen(III,III)-Komplexen mit einer einzelnen μ -Oxobrücke (im Bereich 1.73–1.83 Å),^[62] eine Beobachtung, die mit einer verringerten Lewis-Acidität der Fe^{III}-Ionen aufgrund der zweiten μ -Oxobrücke und der stärkeren sterischen Wechselwirkungen in dem kompakten $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kern erklärt werden könnte. Dieser Kern ist gegenüber protonierten Kernen^[43, 61] kontrahiert (falls bei diesen nicht zusätzliche

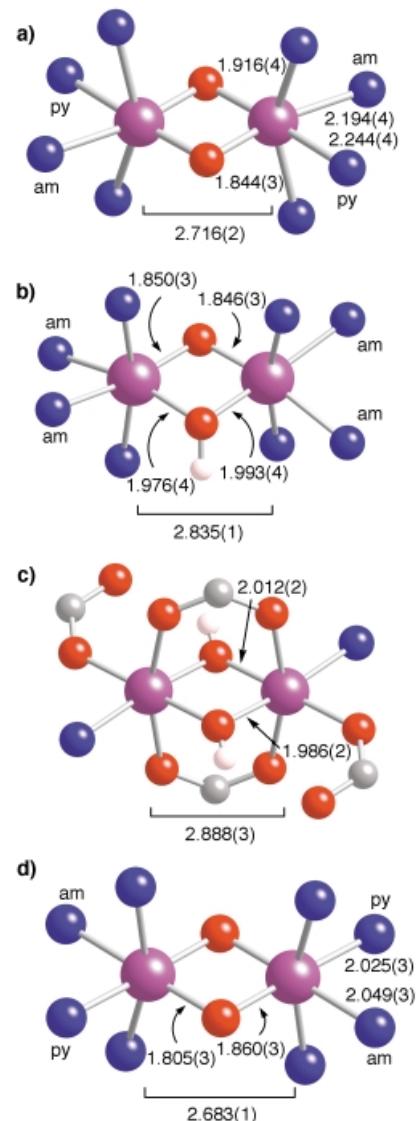


Abbildung 4. Struktur der Kerne a) $[\text{Fe}_2^{III}(\mu\text{-O})_2]^{3+}$, b) $[\text{Fe}_2^{III}(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{3+}$, c) $[\text{Fe}_2^{III}(\mu\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{CR})_2]^{3+}$ und d) $[\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{IV}(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ aus den jeweiligen Strukturen im Kristall von $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2$,^[42, 43] $[(\text{bpeen})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_3$,^[43] $[(\text{py})_2(\text{O}_2\text{CAR})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O}_2\text{CAR})]$,^[57] bzw. $[(5\text{-Et}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_3$.^[49] Ausgewählte Atomabstände in Å, Standardabweichungen in Klammern. Die mit „am“ und „py“ beschrifteten, blau dargestellten N-Atome sind Amin- bzw. Pyridindonoratome.

Brücken vorliegen^[54, 56, 57]), was sich im Trend der Fe-Fe-Abstände widerspiegelt: $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+} < [\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})]^{3+} < [\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$ (Tabelle 3, Einträge 11–14). Ein ähnlicher Trend wurde bei einer Serie von Mn^{III}-Komplexen beobachtet.^[63] Zudem sind die Fe- μ -O-Fe-Winkel kleiner als die Fe- μ -OH-Fe-Winkel. Erwähnt werden soll schließlich in diesem Zusammenhang auch, dass ein kürzlich hergestellter Bis(μ -oxo)digallium(III,III)-Komplex mit einem zweizähnigen β -Diketiminat-Hilfsliganden einen besonders kurzen Metall-Metall-Abstand und einen spitzen Ga-O-Ga-Winkel aufweist (Tabelle 3, Eintrag 21).^[64]

In Einklang mit seiner höheren Oxidationsstufe und seinem Spinzustand sind die Metall-Ligand-Bindungsabstände in dem Low-Spin-Dieisen(III,IV)-Komplex $[(5\text{-Et}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2$

$(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_3$ kürzer als in der High-Spin-Bis(μ -oxo)diesen(III,IV)-Verbindung (Tabelle 3, Einträge 9–11).^[49] Nichtsdestotrotz haben die beiden Verbindungen ähnliche Fe···Fe-Abstände und Fe-O-Fe-Winkel, ein weiterer Beleg für die relative Strukturinvarianz der Bis(μ -oxo)dimetall-Einheit. Ähnlichkeit besteht auch hinsichtlich der Asymmetrie der Fe- μ -O-Abstände im Kern ($\Delta r = 0.055 \text{ \AA}$ beim Dieisen(III,IV)-Komplex), eine weitere Bestätigung dafür, dass dies ein allgemeines Merkmal von Dieisen-Systemen mit Fe^{III} und/oder Fe^{IV} ist.

4. Spektroskopische Signaturen

Fehlen röntgenkristallographische Daten, kann mithilfe von spektroskopischen Methoden auf das Vorliegen einer $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernstruktur geschlossen werden; die direktesten Hinweise liefern dabei die kantenferne Röntgenabsorptions-Feinstruktur(EXAFS; extended X-ray absorption fine structure)- und die Resonanz-Raman(RR)-Spektroskopie. Der EXAFS-Bereich (oberhalb des Kantisprungs) im Röntgenabsorptionsspektrum eines Metallkomplexes enthält Informationen über die Art der das Metallzentrum umgebenden Atome und ihre Abstände vom Metallzentrum.^[65] Das r' -Raum-EXAFS-Spektrum eines Komplexes mit einem $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern enthält im Allgemeinen zwei auffallende Signale,^[17, 21, 22, 28, 34, 46, 48b, 49, 66] die in Abbildung 5a, b für $M=\text{Fe}$ veranschaulicht sind. Eines davon wird typischerweise bei $r \approx 2 \text{ \AA}$ beobachtet (leere Pfeile). Diese Bande stammt von den kurzen M-O-Bindungen (1.8 \AA) innerhalb des Kerns und den längeren M-O/N-Bindungen ($2.0\text{--}2.1 \text{ \AA}$) zu den endständigen Liganden (M-O/N-Bande). Da sich die Bindungslängen um mehr als 0.2 \AA unterscheiden, können die beiden Koordinationsphären in der Regel im EXAFS-Spektrum aufgelöst werden. Das zweite Signal (volle Pfeile) tritt typischerweise bei $r = 2.6\text{--}2.9 \text{ \AA}$ auf und stammt von der Metall-Metall-Wechselwirkung im $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern (M-M-Bande). Wegen der beiden Oxobrücken ist der Metall-Metall-Abstand gezwungenermaßen kleiner als 3 \AA , und der M-O-M-Winkel beträgt nahezu 90° . Diese Eigenschaften unterscheiden den $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern von anderen bei Metalloproteinen beobachteten zweikernigen Strukturmotiven, z.B. $M_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)$ -, $M_2(\mu\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_x$ - und $M_2(\text{O}_2\text{CR})_x$ -Kerne, die in der Regel größere Metall-Metall-Abstände als 3 \AA und wesentlich größere M-O-M-Winkel haben. Zudem sind unabhängige Bewegungen der beiden Metallionen in der $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Einheit deutlich eingeschränkt. Daher sind ihre Bewegungen stark korreliert, was dazu führt, dass die Intensität der M-O/N-Bande (volle Pfeile) der Intensität der M-M-Bande ähnelt. Der Effekt tritt sogar dann auf, wenn die Oxobrücken protoniert sind (Abbildung 5c, d). Zu erwähnen ist jedoch, dass eine M-M-Bande bei dem Schaufelradkomplex $[\text{Fe}_2(\text{O}_2\text{CrBu})_4(\text{Pyridin})_2]$ nicht ohne weiteres erkennbar ist (Abbildung 5e), obwohl hier der Fe-Fe-Abstand kürzer ist als bei $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{2+}$ (Abbildung 5c). Das Fehlen der M-M-Bande lässt sich durch das Vorliegen einer viel weniger starren Kernstruktur in $[\text{Fe}_2(\text{O}_2\text{CrBu})_4(\text{Pyridin})_2]$ erklären, in der die Metallionen ausschließlich durch flexible, zweizähnige Carboxylatbrücken zusammenge-

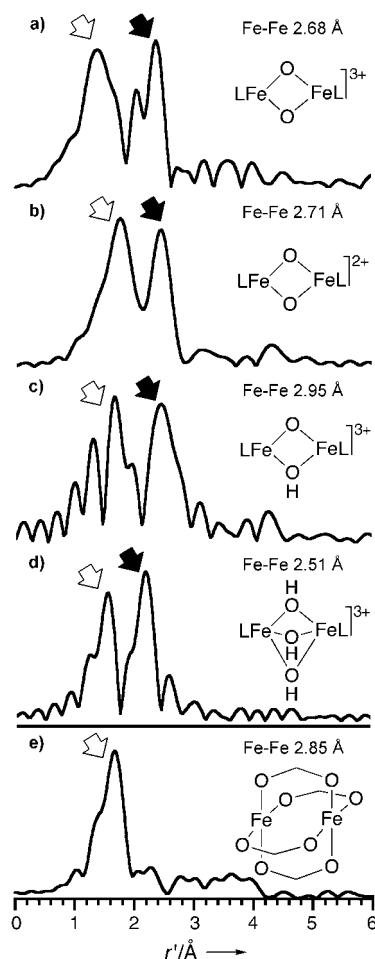


Abbildung 5. EXAFS-Spektren, aufgetragen im r' -Raum ($r \approx r' + 0.4$), für a) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(5\text{-Me}_3\text{tpa})]^{3+}$, b) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2]^{2+}$, c) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2]^{3+}$, d) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]^{2+}$, e) $[\text{Fe}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{Pyridin})_2]$. Banden der Fe-O/N-Streuung sind mit einem leeren Pfeil, Banden der Fe-Fe-Streuung mit einem vollen Pfeil gekennzeichnet. Wiedergabe in veränderter Form mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [49].

halten werden. Den gezeigten Beispielen zufolge ist das Vorliegen von mindestens zwei einatomigen Brücken erforderlich, um die starke Intensität der M-M-Bande hervorzurufen. Dies gilt auch für Komplexe mit $M=\text{Cu}$ und Ni .^[17, 20, 22, 28, 34] Ein derartig intensives Signal ist eine geeignete spektroskopische Sonde zum Nachweis des $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns.

Der $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern liefert außerdem charakteristische isotopenabhängige O-Banden in den Schwingungsspektren, die sich zur Identifizierung heranziehen lassen. Solche Schwingungen beobachtet man in Raman-Spektren bei Anregung in einen elektronischen Zustand mit Oxo→Metall-Charge-Transfer(CT)-Charakter (Abschnitt 5).^[67–69] Aus einfachen Symmetrieverlegungen folgt, dass der $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern sechs Kernschwingungen aufweist, von denen drei Raman-aktiv sein sollten (Abbildung 6). In der Praxis beobachtet man jedoch nur die totalsymmetrischen Schwingungen A_g . Somit gibt es für Komplexe mit D_{2h} - und C_{2h} -Symmetrie (mit der z -Achse in der $M_2\text{O}_2$ -Ebene) zwei Schwingungen mit A_g -Symmetrie; eine davon ist eine ausgeprägte M-O-Streckschwingung, die Atmungsschwingung, die andere ist eine Kern-Deformationsschwingung. Für Komplexe mit C_{2h} -Sym-

	berechnete Frequenz [cm ⁻¹]	D_{2h}	C_{2h} (C_2 in der $M_2O_2^-$ -Ebene)	C_{2h} ($C_2 \perp$ zur $M_2O_2^-$ -Ebene)
Kern-Armungsschwingung	≈ 600	A_g	A_g	A_g
paarweise Streckschwingung	≈ 600	B_{1g}	B_g	A_g
Kern-Deformationsschwingung	100–200	A_g	A_g	A_g

Abbildung 6. Frequenzen und Symmetriedarstellungen wichtiger Schwingungen von Bis(μ -oxo)dimettall-Kernen bei verschiedenen Punktgruppen.

metrie, bei denen die M_2O_2 -Ebene senkrecht zur z -Achse liegt, gibt es eine dritte A_g -Schwingung, die als paarweise Streckschwingung bezeichnet wird.

Komplexe mit $Fe_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernen zeigen eine auffallende isotopenempfindliche Sauerstoff-Raman-Bande bei $650\text{--}690\text{ cm}^{-1}$.^[67] Unser Verständnis dieser Schwingung ergibt sich aus der Fülle an verfügbaren Struktur- und Raman-Informationen über oxoverbrückte Dieisenkomplexe.^[62, 70] Bei einer Fe-O-Fe-Einheit gibt es zwei Streckschwingungen, die von den beiden Fe-O-Bindungen stammen. Das Ausmaß der Kopplung der beiden Schwingungen hängt vom M-O-M-Winkel ab, wobei man die stärkste Kopplung bei linearen Fe-O-Fe-Komplexen findet. Für diese Komplexe beobachtet man die symmetrische Kombinationsschwingung $\nu_{\text{sym}}(\text{Fe-O-Fe})$ in den Raman-Spektren bei ca. 350 cm^{-1} und die asymmetrische Kombinationsschwingung $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ in den IR-Spektren bei ca. 850 cm^{-1} entsprechend der jeweiligen Symmetrie der Schwingung und den Auswahlregeln für die beiden spektroskopischen Methoden. Je spitzer der Fe-O-Fe-Winkel wird, desto schwächer wird die Kopplung, und die beiden Schwingungen beginnen auf einen gemeinsamen Wert zu konvergieren.^[70] In Abbildung 7 sind die zurzeit bekannten Schwingungsdaten für strukturell charakterisierte oxoverbrückte Dieisenkomplexe (offene und gefüllte Kreise) eingetragen; die Korrelation zwischen dem M-O-M-Winkel und den $\tilde{\nu}_{\text{sym}}(\text{Fe-O-Fe})$ - und $\tilde{\nu}_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Werten wird dabei deutlich. Man beachte, dass sich die $\tilde{\nu}(\text{Fe-O-Fe})$ -Werte bei einem M-O-M-Winkel von 90° , bei dem die beiden Fe-O-Bindungen senkrecht zueinander stehen und die beiden Fe-O-Schwingungen unabhängig voneinander sind, einem Wert von 650 cm^{-1} annähern. Kürzlich wurde über eine $\nu(\text{Fe-O})$ -Schwingung bei 671 cm^{-1} für einen Eisen(III)-Oxo-Komplex berichtet, was diese Vorhersage stützt.^[71]

Die Symmetrie des Fe-O-Fe-Kerns spielt eine wichtige Rolle für die Intensität der Fe-O-Fe-Schwingungen im Raman-Spektrum. Bei Komplexen, in denen die beiden Eisen-Koordinationsumgebungen im Wesentlichen identisch sind, beobachtet man nur den erlaubten $\nu_{\text{sym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Schwingungstyp als intensive Bande. Der verbotene $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Schwingungstyp sollte allenfalls als sehr schwache Bande erkennbar sein, sodass das Intensitätsver-

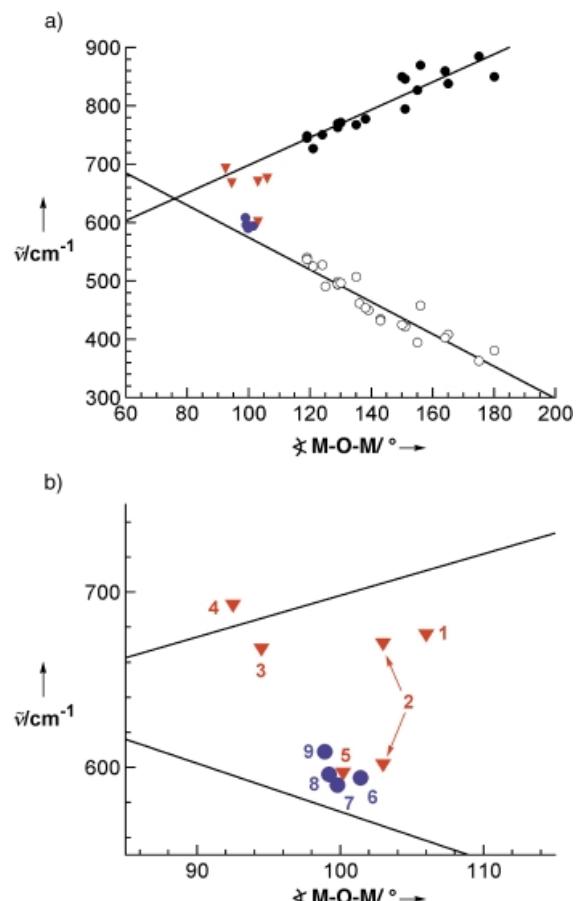


Abbildung 7. a) Auftragung von $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ (○) und $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ (●) gegen den M-O-M-Winkel für eine Reihe von Komplexen mit Fe-O-Fe-Kernen. Die Daten für strukturell charakterisierte Komplexe mit $Fe_2(\mu\text{-O})_2$ - und $Fe_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})$ -Kernen sind durch ▼ und die für $Cu_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerne durch ● repräsentiert. b) Vergroßelter Bereich der Abbildung 7a; die Nummern stehen für folgende Schwingungen und Komplexe: 1: $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ in $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_3$, 2: $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ (oben) und $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ (unten) in $[(4,6\text{-Me}_2\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_3$, 3: $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ in $[(5\text{-Me}_2\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$, 4: $\tilde{\nu}_{\text{asym}}$ in $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$, 5: $\tilde{\nu}_{\text{sym}}$ in $[(\text{bpeen})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})](\text{ClO}_4)_3$, 6: $[(\text{D}_{21}\text{-Bn}_3\text{tacn})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$, 7: $[(6\text{-Me}_2\text{tpa})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})](\text{PF}_6)_2$, 8: $[(\text{D}_{28}\text{-iPr}_4\text{dtne})\text{Cu}_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$, 9: $[(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{chd})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$. Wiedergabe in veränderter Form mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [43, 67, 70] unter Verwendung zusätzlicher Daten aus Lit. [67–69].

hältnis $I_{\text{asym}}/I_{\text{sym}}$ annähernd Null sein sollte. Mit zunehmender Asymmetrie der Fe-O-Fe-Einheit ist die $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Schwingung im Raman-Spektrum besser zu beobachten. So beträgt bei den tpa-Komplexen mit einem (μ -Oxo)(μ -carboxylato)dieisen(III,II)-Kern, z.B. $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^{3+}$, das Verhältnis $I_{\text{asym}}/I_{\text{sym}}$ ca. 0.2, weil die Oxobrücke am einen Metallatom *trans*-ständig zu einem Pyridin-N-Atom, am anderen dagegen *trans*-ständig zu einem Amin-N-Atom angeordnet ist.^[72] Ein drastischeres Beispiel für einen asymmetrischen Fe-O-Fe-Kern ist $[(\text{N}(5)\text{Fe}-\text{O}-\text{FeCl}_3)]^+$ ^[73] mit einem oktaedrischen Metallzentrum auf einer Seite und einem tetraedrischen auf der anderen. Bei diesem Komplex wächst das $I_{\text{asym}}/I_{\text{sym}}$ -Verhältnis auf 4.2. Die $\text{Fe}^{II\text{-O-Fe}^{III}}$ -Einheit des gemischvalenten $[(\text{Me}_3\text{tacn})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_2]^+$ -Komplexes kann als ein extremes Beispiel für einen asymmetrischen Fe-O-Fe-Kern betrachtet werden;^[74] hier beobachtet man nur die

$\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Schwingung. Die Raman-Eigenschaften des Fe-O-Fe-Kerns stellen also ganz eindeutig eine empfindliche Sonde für seine Symmetrieeigenschaften dar.

Die Werte für kleine M-O-M-Winkel in Abbildung 7 a (rote Dreiecke, in Abbildung 7 b besonders hervorgehoben) stammen von Verbindungen mit rautenförmigen Dieisenkernen; durch die Einführung einer zweiten einatomigen Brücke wird der M-O-M-Winkel auf 100° oder weniger eingeschränkt. Bei Komplexen mit einem $\text{Fe}_2(\text{O})(\text{OH})$ -Kern beträgt der M-O-M-Winkel etwa 100° . Interessanterweise liegt die $\nu(\text{Fe-O-Fe})$ -Bande des bpeen-Komplexes bei 596 cm^{-1} , die des $6\text{-Me}_3\text{tpa}$ -Komplexes dagegen bei 675 cm^{-1} .^[43] Wie Abbildung 7 zeigt, liegt die Bande für den bpeen-Komplex dicht bei der Geraden für $\nu_{\text{sym}}(\text{Fe-O-Fe})$, die des $6\text{-Me}_3\text{tpa}$ -Komplexes dagegen näher an der Geraden für $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$. Der Unterschied zwischen den beiden Komplexen wird klar, wenn man ihre Struktur betrachtet: In dem bpeen-Komplex liegt eine symmetrische Fe-O-Fe-Einheit vor, bei der die Oxobrücke an beiden Eisenzentren *trans* zu Amin-N-Atomen angeordnet ist; er zeigt daher eine intensive $\nu_{\text{sym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Bande. Bei dem $6\text{-Me}_3\text{tpa}$ -Komplex ist hingegen die Oxobrücke *trans*ständig zu einem Amin-N-Atom an dem einen und zu einem Pyridin-N-Atom an dem anderen Eisenzentrum angeordnet, was zu einer größeren Intensität von $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ führt. In Einklang mit der Tatsache, dass ihre Strukturen der von $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ recht ähnlich sind, liefern die hochvalenten $[\text{L}_2\text{Fe}_2\text{O}_2]^{3+}$ -Komplexe ($\text{L} = \text{tpa}$, $5\text{-Me}_3\text{tpa}$ und $5\text{-Et}_3\text{tpa}$) jeweils genau eine Raman-Hauptbande, deren Wert auf der $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Geraden liegt. Die Korrelation in Abbildung 7 gilt also nicht nur für oxoverbrückte Di-eisen(III,II)-Komplexe, sondern auch für oxoverbrückte $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ - und $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexe.

Die Tatsache, dass die Raman-Banden von $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexen gut in die Korrelation von $\nu(\text{Fe-O-Fe})$ mit dem M-O-M-Winkel passen, wirft die Frage auf, ob die beobachtete Schwingung dreiatomig ist oder aber einer Schwingung des gesamten vieratomigen Kerns entspricht. Dieses Problem kann untersucht werden, indem man den Fe_2O_2 -Kern mit einem ^{18}O -Atom isotopenmarkiert. Wenn die Raman-Bande einer dreiatomigen Schwingung zuzuordnen wäre, müssten im Spektrum des $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Komplexes zwei Banden für $\nu(\text{Fe-}^{16}\text{O-Fe})$ und $\nu(\text{Fe-}^{18}\text{O-Fe})$ auftreten, deren relative Intensitäten die Population der beiden Isotopologe widerspiegeln sollten (z.B. gleiche Intensitäten bei einem $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verhältnis von 1:1). Eine vieratomige Schwingung würde hingegen eine einzige Bande ergeben, die zwischen den $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ - und $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ -markierten Grenzfällen liegen müsste. Bei $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ ^[67] zeigt das $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Isotopologe ein Raman-Signal bei 666 cm^{-1} , beim $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ -Isotopologen ist dieses um 28 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben. Wird nur ein ^{18}O -Atom in den $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern eingeführt, erhält man einen einzelnen Peak mit einer Isotopenverschiebung von 22 cm^{-1} . Demzufolge muss die Eisen-Oxo-Schwingung bei $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ und verwandten Komplexen aus einer Bewegung des gesamten vieratomigen Kerns resultieren.

Die Zuordnung der Bande bei $650\text{--}690 \text{ cm}^{-1}$ der $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexe beruht auf ihrer C_{2h} -Symmetrie mit der C_2 -Achse senkrecht zum M_2O_2 -Kern; es gibt zwei Raman-

erlaubte Schwingungen mit der totalsymmetrischen Darstellung A_g (Abbildung 6). Die Atmungsschwingung ist zu der $\nu_{\text{sym}}(\text{Fe-O-Fe})$ -Schwingung der dreiatomigen Fe-O-Fe-Komplexe analog, und die paarweise Streckschwingung entspricht $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Fe})$. Eine Normalkoordinatenanalyse sagt für beide Schwingungstypen eine ähnliche Frequenz vorher, doch sprechen mehrere Argumente für eine Zuordnung zur paarweisen Schwingung.^[67] Bei dem tpa-Komplex scheint es noch eine schwächere Bande zu geben, die bei 655 cm^{-1} als Schulter der 666-cm^{-1} -Bande beobachtet und vorläufig der Atmungsschwingung zugeordnet wird.

Ähnliche Überlegungen lassen sich für die Raman-Spektren von Komplexen mit $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernen anstellen.^[28, 68, 69] Diejenigen mit symmetrischen zweizähnigen Liganden wie $\text{R}_2\text{R}'_2\text{chd}$, $\text{R}_2^1\text{R}_2^2\text{eda}$ und $\text{R}_2^1\text{R}_2^2\text{pda}$ haben einen Kern mit D_{2h} -Symmetrie und zeigen zwei Kernschwingungen (Abbildung 6). Ein typisches Beispiel sind die Raman-Daten von $[(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{chd})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ (Abbildung 8).^[68] Eine intensive

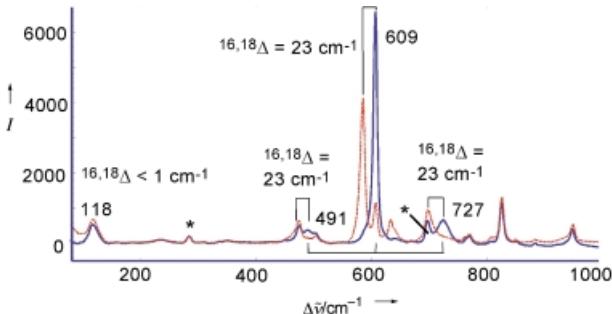


Abbildung 8. RR-Spektren von $[(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{chd})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in CH_2Cl_2 für $^{16}\text{O}_2$ (blau) und $^{18}\text{O}_2$ (rot). Sternchen markieren Lösungsmittelsignale. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [68].

Banden bei 609 cm^{-1} entspricht der Atmungsschwingung des Kerns; bei ^{18}O -Substitution wird sie um 24 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben, was mit dem berechneten Wert von 28 cm^{-1} gut übereinstimmt. Diese intensive Bande wird von zwei wesentlich schwächeren Banden flankiert, deren Entfernung zum mittleren Peak 118 cm^{-1} beträgt und die beim Einbau eines ^{18}O -Atoms um den gleichen Wert zu niedrigeren Energien verschoben werden wie die zentrale Bande. Im niederfrequenten Bereich tritt eine Bande bei 118 cm^{-1} auf, die der Kern-Deformationsschwingung zugeordnet wird. Die beiden Seitenbanden des intensiven 609-cm^{-1} -Peaks sind folglich Kombinations- und Differenzbanden der Kern-Atmungs- und der Kern-Deformations-Grundschwingung. Komplexe der anderen symmetrischen Diaminliganden liefern Banden bei ähnlichen Wellenzahlen. Die Tatsache, dass die beiden Grundschwingungen bei Frequenzen auftreten, die weitgehend unabhängig von der Natur des Liganden sind, spricht dafür, dass es sich tatsächlich um Schwingungen des $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns handelt.

Ersetzt man die Diamin-Hilfsliganden in den Bis(μ -oxo)-dikupfer-Komplexen durch dreizähnige R_3tacn -Liganden, wird die Punktgruppensymmetrie der Komplexe auf C_{2h} erniedrigt, da die Kupferionen jetzt quadratisch-pyramidal koordiniert sind. Obwohl die Hauptachse in diesen Fällen mit

der O-O-Achse zusammenfällt, bleiben die Symmetriebezeichnungen für die Kernschwingungen erhalten; man erwartet daher für diese C_{2h} -Komplexe die beiden gleichen totalsymmetrischen Raman-Schwingungen wie für die D_{2h} -Komplexe.^[69] Tatsächlich zeigen alle R_3tacn -Komplexe eine intensive ^{18}O -isotopenabhängige Schwingung bei ungefähr 600 cm^{-1} , die der Kern-Atmungsschwingung zugeordnet wird. Es wurde jedoch nicht versucht, die Kern-Deformationsschwingung im niederfrequenten Bereich zu finden. Ein auffälliger Unterschied zwischen den für die R_3tacn - und die Diaminkomplexe gesammelten Daten ist, dass die Kern-Atmungsschwingung bei ersteren offensichtlich empfindlich gegenüber dem Molekulargewicht der Alkylsubstituenten der Hilfsliganden ist, wobei mit zunehmendem Molekulargewicht eine stärkere Verschiebung zu niedrigeren Energien eintritt.

Bei $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexen mit unsymmetrischen zweizähnigen N-Donorliganden ist die Kernsymmetrie ebenfalls C_{2h} , allerdings ist die Hauptachse senkrecht zum Cu_2O_2 -Kern angeordnet. Bei solchen Komplexen gehören sowohl die Atmungs- als auch die paarweise Strettschwingung zur totalsymmetrischen Darstellung A_g , sodass man zwei im Raman-Spektrum sichtbare Banden erwarten sollte. Tatsächlich beobachtet man bei $[(\text{EtPhPy})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ und $[(\text{Ar-PyNET}_2)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]$ zwei ^{18}O -isotopenabhängige Raman-Banden im Bereich um 600 cm^{-1} .^[25, 27] Das Auftreten von zwei Cu-O-Strettschwingungsbanden erinnert an die beiden $\nu(\text{Fe-O})$ -Banden, die – wie oben erwähnt – in den Raman-Spektren von Fe-O-Fe-Komplexen mit ähnlich unsymmetrischen Liganden beobachtet wurden.^[43] Ein anderer Komplex aus dieser Klasse, $[(6\text{-Me}_2\text{tpa})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, zeigt jedoch nur eine ^{18}O -isotopenabhängige Raman-Bande im 600-cm^{-1} -Bereich. Eine Erklärung dafür, dass hier nur eine Bande auftritt, bietet vielleicht die Komplexstruktur im Kristall, in der ein Cu_2O_2 -Kern mit vier nahezu gleich langen Cu-O-Bindungen vorliegt; die paarweise Schwingung ist hier also möglicherweise wenig intensiv. Leider sind die beiden Strukturen im Kristall derjenigen Komplexe, die sowohl die Kern-Atmungs- als auch die paarweise Strettschwingung zeigen, nicht bekannt.

Wie sich zeigt, liegen die Werte der für die Cu_2O_2 -Komplexe beobachteten Kern-Atmungsschwingungen in Abbildung 7 (blaue Kreise) annähernd auf der $\nu_{\text{sym}}(\text{M-O-M})$ -Geraden; dies ist mit der Vorstellung in Einklang, dass die Kern-Atmungsschwingung das Vierkern-Äquivalent der symmetrischen M-O-M-Strettschwingung ist. Es überrascht vielleicht, dass die mit Daten von Eisenverbindungen erhaltene Korrelation auch für Kupferkomplexe herangezogen wird. Eine separate Analyse ist bei letzteren jedoch nicht möglich, weil für monooxoverbrückte Dikupferkomplexe keine entsprechende Datenbank vorliegt;^[18] es existieren nur wenige solcher Komplexe, von denen noch keiner strukturell charakterisiert wurde, und auch Raman-Daten wurden noch nicht veröffentlicht. Allerdings gibt es eine Reihe von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen, die als Modell für die Disauerstoffbindung und das aktive Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase synthetisiert wurden.^[18a,b] Einer dieser Komplexe weist einen Fe-O-Cu-Winkel von 178° und eine $\nu_{\text{asym}}(\text{Fe-O-Cu})$ -Schwingung bei 855 cm^{-1} auf,^[75] was mit der Korrelation in Abbildung 7 gut übereinstimmt. Die Differenzen zwischen dem Atomgewicht von Fe und Cu und der Stärke ihrer M-O-Bindungen scheinen

also nicht groß genug zu sein, um sich auf die Korrelation in Abbildung 7 merklich auszuwirken.

Insgesamt gesehen sind EXAFS- und RR-Spektroskopie zwei wertvolle Methoden zur Identifizierung von $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernen. Tatsächlich wurden diese spektroskopischen Signaturen in den EXAFS- und Raman-Spektren von $[(\text{R}_3tacn)_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ - und $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Komplexen noch vor ihrer röntgenkristallographischen Charakterisierung erkannt.^[20, 48] Auf ähnliche Weise versuchte man auch herauszufinden, ob bei Reaktionen anderer Dikupfer- und Dieldenkomplexe mit O_2 oder H_2O_2 ein $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern vorliegt.^[28]

5. Elektronenstrukturen

Naturgemäß haben die eisen- und kupferhaltigen Bis(μ -oxo)dimetall-Kerne trotz ihrer ähnlichen geometrischen und Schwingungseigenschaften unterschiedliche „Elektroneninventare“, wodurch sich voneinander abweichende Elektronenstrukturen ergeben. Diese Strukturen wurden sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Die $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexe lassen sich am besten als Cu^{III} -Ionen charakterisieren, die durch zwei Oxidionen verbrückt sind. Die Beschreibung als Cu^{III} wird durch eine Bindungsvalenzanalyse (BVA) der kristallographischen Daten^[22, 76] und eine Analyse der Röntgenabsorptions-Vorkantenenergien gestützt.^[77] Die BVA ergab für das Oxidationsniveau der Kupferionen durchgängig deutlich größere Werte als +2, wenn man die Strukturdaten mit Werten von Cu^{II} -Komplexen analysierte, während unter Verwendung von Parametern, die von bekannten Cu^{III} -Komplexen stammten, Werte nahe +3 erhalten wurden. Direktere Informationen lieferten die Röntgenabsorptionskanten. Über die Analyse einer Vielzahl von Komplexen konnte eine klare Unterscheidung zwischen Cu^{II} - und Cu^{III} -haltigen Komplexen getroffen werden. Während das $1s \rightarrow 3d$ -Vorkantensignal von Cu^{II} -Komplexen bei $8979 \pm 0.5\text{ eV}$ liegt und gegenüber Veränderungen in der Ligandenumgebung recht unempfindlich ist, beobachtet man das entsprechende Signal für Cu^{III} -Komplexe bei $8981 \pm 0.5\text{ eV}$, d.h. durchgängig bei 2 eV höherer Energie als beim jeweiligen Cu^{II} -Analogon. Diese Verschiebung zu höherer Energie ist aufgrund der höheren Kernladung von Cu^{III} zu erwarten, da diese die Anregung eines Rumpfelektrons erschwert.

Die Analyse von magnetischen und absorptionsspektroskopischen Daten^[68] hat gemeinsam mit einer Reihe von theoretischen Untersuchungen^[22, 29, 32, 78, 79] ein detailliertes Bild der Bindung innerhalb des $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns geliefert. Komplexe mit diesem Kern sind diamagnetisch, was mit der d^8 -Elektronenkonfiguration von Cu^{III} und der tetragonalen Natur der Koordinationssphäre in Einklang ist. Die optischen Absorptionsspektren dieser beiden Komplexe zeigen zwei charakteristische intensive Banden bei etwa 300 und 400 nm ($\varepsilon \approx 10\,000 - 25\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Zuordnung der Bande bei höherer Wellenlänge zu einem Oxo → Kupfer(III)-CT-Übergang wird durch ihre Intensität und durch RR-Anregungsprofile gestützt, die eine enge Korrelation der Bandenform für die 400-nm-Absorption mit der Intensität der ^{18}O -abhängigen Banden im Raman-Spektrum zeigen.^[68] Eine ge-

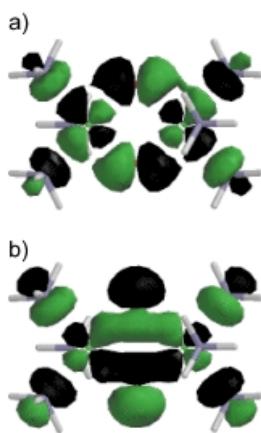


Abbildung 9. Besetzte (a) und leere (b) Schlüssel-Grenzorbitale, berechnet für $[(\text{NH}_3)_6\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$. Wiedergabe in veränderter Form mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [11a].

hohem Kovalenzanteil). Antibindende Wechselwirkungen zwischen allen Metall- und Sauerstofforbitalen gibt es bei dem leeren, höherliegenden MO (Abbildung 9b). Vermutlich ist eine Elektronenanregung aus dem besetzten in das leere MO die Ursache für den energieärmeren optischen Übergang ($\approx 400 \text{ nm}$),^[68] wobei die Intensität dieser Bande auf den hohen Kovalenzgrad der Metall-Ligand-Bindung zurückzuführen ist, den die MO-Darstellungen zeigen. Der hohe kovalente Anteil erklärt auch, warum die Banden der Cu-O-Schwingungen in den RR-Spektren erheblich verstärkt werden (Abschnitt 4). Die energiereichere UV-Absorptionsbande entspricht einer Bande mit ähnlicher Energie und Intensität, die man bei $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo})\text{dikupfer}(\text{II},\text{II})$ -Einheiten (Peroxo- π_g^* → Cu-d_{xy}-Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT))^[80] beobachtet, und wurde deshalb analog zugeordnet.^[68]

Da Fe^{III} und Fe^{IV} unterschiedliche Spinzustände annehmen können, gibt es für die Elektronenstrukturen der $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexe mehr Möglichkeiten als bei den Kupfer-Analoga. Die bisher charakterisierten Dieisen(III)-Komplexe mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})$ -Kernen enthalten allesamt High-Spin-Fe^{III}-Ionen; ihre Elektronenspektren ähneln denen von $(\mu\text{-Oxo})\text{dieisen}(\text{III},\text{III})$ -Komplexen. Letztere Verbindungen zeigen zwei mäßig intensive Absorptionsbanden im Bereich von 500 bis 700 nm ($\epsilon \approx 200 - 500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); diese wurden Übergängen zugeordnet, die sowohl LMCT- als auch Ligandenfeldcharakter haben.^[81, 82] Entsprechende Banden für die $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})$ -Komplexe werden bei

nauere Zuordnung der Absorptionsbanden und weitere Erkenntnisse über die Elektronenstruktur ergaben sich aus Molekülorbital(MO)-Rechnungen zur Bindung im $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern. Zwei für den Modellkomplex $[(\text{NH}_3)_6\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ berechnete Schlüssel-Grenzorbitale sind in Abbildung 9^[22, 78] gezeigt; ähnliche Orbitale wurden auf unterschiedlichen Theorie niveaus für Moleküle mit ähnlichen N-Donorliganden berechnet.^[68, 79] Das besetzte, tieferliegende MO (Abbildung 9a) enthält Sauerstoff-p-Orbitale, die untereinander antibindend sind, jedoch starke bindende Wechselwirkungen mit den Cu-d_{x²-y²}-Orbitalen eingehen (d.h. Bindungen mit hohem Kovalenzanteil). Antibindende Wechselwirkungen zwischen allen Metall- und Sauerstofforbitalen gibt es bei dem leeren, höherliegenden MO (Abbildung 9b). Vermutlich ist eine Elektronenanregung aus dem besetzten in das leere MO die Ursache für den energieärmeren optischen Übergang ($\approx 400 \text{ nm}$),^[68] wobei die Intensität dieser Bande auf den hohen Kovalenzgrad der Metall-Ligand-Bindung zurückzuführen ist, den die MO-Darstellungen zeigen. Der hohe kovalente Anteil erklärt auch, warum die Banden der Cu-O-Schwingungen in den RR-Spektren erheblich verstärkt werden (Abschnitt 4). Die energiereichere UV-Absorptionsbande entspricht einer Bande mit ähnlicher Energie und Intensität, die man bei $(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo})\text{dikupfer}(\text{II},\text{II})$ -Einheiten (Peroxo- π_g^* → Cu-d_{xy}-Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT))^[80] beobachtet, und wurde deshalb analog zugeordnet.^[68]

500 und 800 nm beobachtet; letztere Bande ist aufgrund der spitzen Fe-O-Fe-Winkel in diesen Kernen deutlich rotverschoben.^[43] Die 500-nm-Anregung ruft die in Abschnitt 4 diskutierten Raman-aktiven Kernschwingungen hervor.

Wie bei den $(\mu\text{-Oxo})\text{dieisen}(\text{III},\text{III})$ -Komplexen sind die High-Spin-Eisen(III)-Zentren auch in den $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ - und $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{3+}$ -Kernen antiferromagnetisch gekoppelt, allerdings bestehen Unterschiede hinsichtlich der Stärke der Kopplung. Bei Verbindungen mit $(\mu\text{-Oxo})\text{dieisen}(\text{III},\text{III})$ -Einheiten liegen die J-Werte zwischen 180 und 250 cm^{-1} ($\mathbf{H} = JS_1S_2$) und scheinen gegenüber Fe-O-Fe-Winkeln zwischen 120° und 180° relativ unempfindlich zu sein.^[62] Die Einführung eines zweiten effizienten Austauschweges in Komplexen mit $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ - und $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{3+}$ -Kernen könnte eine noch stärkere Kopplung erwarten lassen, tatsächlich zeigen diese Komplexe aber eine schwächere antiferromagnetische Kopplung. Beispielsweise findet man $J = +110(10) \text{ cm}^{-1}$ bei $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OH})]^{3+}$ und $J = +54(8) \text{ cm}^{-1}$ bei $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$.^[42] Diese kleineren J-Werte wurden auf die relativ kleinen Fe-O-Fe-Winkel ($90 - 105^\circ$) und die längeren Fe- μ -O-Bindungen bei diesen Komplexen zurückgeführt. In der Tat fügen sich die für diese Komplexe erhaltenen J-Werte gut in eine publizierte Korrelation ein, die J in Beziehung zu der mittleren Fe- μ -O-Bindungslänge des kürzesten Superaustauschweges zwischen zwei Eisen(III)-Ionen setzt.^[83] Die Einbeziehung dieser Komplexe resultiert in einer Verbesserung und weiteren Bestätigung der Korrelation, die dabei um Werte für Komplexe mit Fe-O-Bindungen mittlerer Länge ergänzt wird.

Auf der Basis ihrer elektronischen Eigenschaften werden die hochvalenten Bis(μ -oxo)dieisen(III,IV)-Komplexe in zwei Untergruppen eingeteilt, je nachdem, ob High-Spin- oder Low-Spin-Eisenionen vorliegen. Die Komplexe mit High-Spin-Eisen-Zentren weisen $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustände auf. Ihre Mößbauer-Spektren bestehen aus zwei Quadrupoldoubletts; eines davon zeigt eine Isomerenverschiebung δ von ca. 0.5 mm s^{-1} , die charakteristisch für High-Spin-Fe^{III} ist, das andere von ca. 0.1 mm s^{-1} , charakteristisch für Fe^{IV} (Tabelle 4).^[84] In Einklang mit der High-Spin-Zuordnung sind die Hyperfeinparameter des Fe^{III}-Ions isotrop, während die des Fe^{IV}-Ions eine signifikante Anisotropie aufweisen. Der $S = \frac{1}{2}$ -Zustand muss folglich auf der antiferromagnetischen Kopplung von $S = \frac{5}{2}$ -Fe^{III}- und $S = 2$ -Fe^{IV}-Ionen beruhen (Abbildung 10, links). Neun der zehn d-Orbitale des Dieisen(III,IV)-Zentrums sind magnetisch, und durch Superaustausch, der über einatomige Brücken leicht erfolgen kann, kommt es zu einer antiparallelen Anordnung. Der $S = \frac{1}{2}$ -Spinzustand offenbart sich auch in den EPR-Spektren als isotropes Signal bei $g = 2$ bei X-Band-Frequenzen.^[50, 51, 53, 54]

Tabelle 4. Mößbauer-Parameter für Dieisen(III,IV)-Komplexe.

L oder Protein	Elektronische Beschreibung	$\delta(\text{Fe}^{\text{IV}})$	$\Delta E_0(\text{Fe}^{\text{IV}})$	$\delta(\text{Fe}^{\text{III}})$	$\Delta E_0(\text{Fe}^{\text{III}})$	Lit.
5-Me ₃ tpa	valenzdelokalisiert, $S = \frac{3}{2}$	0.14(2)	+ 0.49(3)	–	–	[48b]
6-Me ₃ tpa	valenzlokalisiert, $S = \frac{1}{2}$	0.10	1.14	0.50	1.3	[51, 53]
6-Metpa	valenzlokalisiert, $S = \frac{1}{2}$	0.08(3)	0.5(1)	0.48	1.6(2)	[50]
Ar ^{Tol} CO ₂	valenzlokalisiert, $S = \frac{1}{2}$	0.12	0.6	0.55	1.1	[54]
RNR R2-X	valenzlokalisiert, $S = \frac{1}{2}$	0.26(4)	− 0.6(1)	0.56(3)	− 0.9(1)	[84a]
MMOH-Q _x	valenzlokalisiert, $S = \frac{1}{2}$	0.14(6)	− 0.6(1)	0.48(6)	− 0.9(1)	[84b]

Spinzustände von $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})_2]^{3+}$ -Komplexen

$S = 1/2$	$S = 3/2$
antiferromagnetisch gekoppelt valenzlokalisiert High-Spin-Fe ^{III} /High-Spin-Fe ^{IV}	über Doppelaustausch gekoppelt valenzdelokalisiert Low-Spin-Fe ^{III} /Low-Spin-Fe ^{IV}
+	—
+	+
+	+
+	+
+	+

Abbildung 10. Übersicht über die magnetischen Wechselwirkungen und Spinzustände in $[\text{L}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})_2]^{3+}$ -Komplexen.

Die andere Untergruppe von Bis(μ -oxo)diesein(II,IV)-Komplexen besteht aus drei eng miteinander verwandten Verbindungen mit L = tpa, 5-Me₃tpa oder 5-Et₃tpa; diese haben $S = \frac{3}{2}$ -Grundzustände, wie EPR-Spektren mit g-Werten bei 4.3, 3.7 und 2 zeigen.^[48b] Die Metallionen in dem 5-Et₃tpa-koordinierten $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern haben, wie röntgenkristallographisch gezeigt wurde, im Wesentlichen äquivalente Umgebungen.^[49] Die Mößbauer-Spektren bestehen bei dieser Komplexreihe aus einem einzigen Quadrupoldublett ($\delta \approx 0.14 \text{ mm s}^{-1}$), was belegt, dass das Fe^{III}Fe^{IV}-Zentrum valenzdelokalisiert ist.^[48] Der $S = \frac{3}{2}$ -Grundzustand ergibt sich aus der parallelen Anordnung des einzelnen Spins des $S = \frac{1}{2}$ -Fe^{III}-Ions und der beiden Spins der $S = 1$ -Fe^{IV}-Ionen, die durch einen Doppelaustauschmechanismus erzwungen wird (Abbildung 10, rechts).

Aus Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen wurde eine MO-Beschreibung erhalten, die den beobachteten $S = \frac{3}{2}$ -Grundzustand erklärt.^[85] Wie in Abbildung 11 dargestellt ist, bilden die Grenzorbitale von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2(\text{tpa})_2]^{3+}$, die überwiegend

Metall-3d-Charakter haben, zwei Sätze mit einer erheblichen Energiedifferenz dazwischen. Der tiefer liegende Satz umfasst sechs MOs, die aus verschiedenen Kombinationen der Metall-t_{2g}-Orbitale abgeleitet werden. Die Besetzung dieser sechs MOs mit neun 3d-Elektronen nach der Hundschenschen Regel führt zu dem beobachteten $S = \frac{3}{2}$ -Grundzustand, der mit der aus den experimentellen Daten folgenden Low-Spin-Beschreibung in Einklang ist. Mulliken-Analysen zeigen, dass die drei ungepaarten Elektronen vollständig am $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Kern lokalisiert und im Verhältnis 4:1 zwischen den Eisen- und den Sauerstoffatomen aufgeteilt sind. Die Tatsache, dass weder die Eisen- noch die Sauerstoffatome ganzzählige Spinbesetzungen haben, deutet auf einen bedeutenden kovalenten Anteil der Bindung innerhalb der $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Einheit hin.

Die valenzdelokalisierten $[\text{L}_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Komplexe waren zunächst wegen ihrer charakteristischen grünen Farbe aufgefallen, die auf eine intensive Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei 616 nm ($\epsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[48] zurückzuführen ist. In der Regel treten Oxo → Eisen-CT-Übergänge bei oxoverbrückten Dieisen-Komplexen im nahen UV-Bereich auf;^[81, 82] eine solch intensive Bande bei niedriger Energie ist also atypisch und weist bereits auf die ungewöhnliche valenzdelokalisierte Elektronenstruktur hin, die später bestätigt wurde. Die Schärfe dieser Bande und ihre Unempfindlichkeit gegenüber der Art des Lösungsmittels sprechen gegen einen LMCT-Charakter und stützen die Zuordnung zu einem Intervalenzübergang (Metall → Metall).^[48b]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der tpa-Ligand und seine beiden 5-Alkyl-substituierten Derivate valenzdelokalisierte $S = \frac{3}{2}$ -Komplexe liefern, während seine beiden 6-Methyl-substituierten Derivate wegen der großen Energiedifferenz $S = \frac{1}{2}$ -Komplexe mit „gefangenen“ Valenzelektronen (valence trapped electrons) bilden. Es ist bemerkenswert, dass es lediglich durch Einführung einer 6-Methylgruppe zu einer so drastischen Änderung der Elektronenstruktur des $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Kerns kommt.^[51] Diese Ergebnisse machen deutlich, welch großen Einfluss die Strukturmerkmale der Liganden auf die physikalischen Eigenschaften solcher Metallzentren haben.

6. Reaktivität

Zwei Hauptreaktionsweisen treten bei den thermisch instabilen Bis(μ -oxo)dikupfer- und/oder Bis(μ -oxo)dieisen-Komplexen auf: 1) die Kernisomerisierung, eine unter Bildung einer O-O-Bindung verlaufende Umwandlung in einen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxokern (Cu) oder eine Wanderung des Oxoligan- den von einer verbrückenden in eine terminale Position (Fe) und 2) die Oxidation von organischen funktionellen Gruppen, entweder als intra- oder als intermolekularer Prozess. Die Kernisomerisierung und Kohlenwasserstoff-C-H-Aktivierungsreaktionen sind von großer Bedeutung für Oxidationen, die durch Nichthäm-Enzyme oder synthetische Katalysatoren vermittelt werden, und infolgedessen hat man keine Mühen gescheut, die damit verbundenen mechanistischen Fragen zu klären.

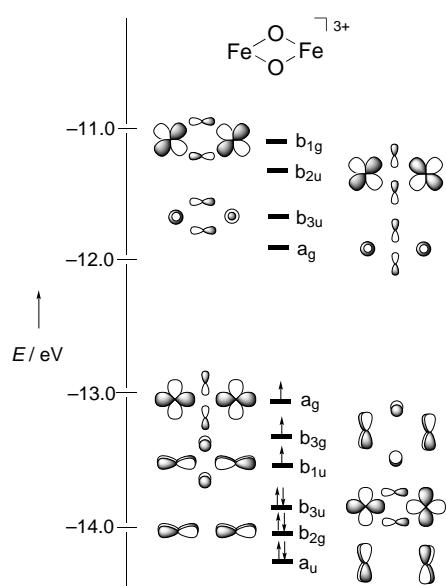


Abbildung 11. Grenzorbitale des $S = \frac{3}{2}$ - $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Kerns mit irreduziblen Darstellungen für die Punktgruppe D_{2h} . Wiedergabe in veränderter Form mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [85].

6.1. Kernisomerisierung

Die separate Isolierung von $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo- und Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen mit unterschiedlichen N-Donor-Hilfsliganden (z.B. mit $\text{Tp}^{\text{R},\text{R}}$ bzw. Bn_3tacn) ließ darauf schließen, dass sich diese beiden isomeren Kerne unter geeigneten Bedingungen in einem ungewöhnlichen Prozess ineinander umwandeln können. Untersuchungen der Oxygenierung von Cu^{l} -Komplexen von $i\text{Pr}_3\text{tacn}$ führten 1) zur Identifizierung sowohl von Peroxo- als auch von Bis(μ -oxo)-Isomeren mit den gleichen N-Donorliganden, und 2) lieferten den ersten experimentellen Beweis, dass speziell diese beiden Isomere leicht äquilibrieren könnten.^[11, 21] Wichtige Hinweise ergaben sich auch aus dem UV/Vis- und RR-spektroskopischen Nachweis von $[(i\text{Pr}_3\text{tacn})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)]^{2+}$ bei der Tieftemperatoxygenierung von $[(i\text{Pr}_3\text{tacn})\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ in CH_2Cl_2 und der Beobachtung von Spektralbanden des Bis(μ -oxo)-Kerns, wenn man die Oxygenierung in konzentrierten THF-Lösungen ablaufen ließ. Experimente mit Lösungsmittelgemischen, u.a. die Verdünnung von konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösungen mit THF und umgekehrt, ergaben spektrale Veränderungen, die auf eine wechselseitige Umwandlung der Isomere hindeuteten.^[21, 39] In Aceton wurden die spektralen Signaturen für beide Formen beobachtet. Diese ersten Ergebnisse zeigten, dass die beiden $i\text{Pr}_3\text{tacn}$ -koordinierten Kerne eine ähnliche thermodynamische Stabilität haben, sodass die Änderung des Lösungsmittels genügt, um die eine oder die andere Form zu erhalten. Übereinstimmend mit der energetischen Ähnlichkeit der beiden Isomere deuteten Röntgenbeugungs- und RR-spektroskopische Daten (erhalten mit Kristallen, die aus CH_2Cl_2 isoliert wurden) darauf hin, dass im Festkörper beide Formen – fehlgeordnet bezüglich der Zusammensetzung – vorliegen.^[11]

Belege für ein rasches Isomerisierungsgleichgewicht bei den Verbindungen mit $i\text{Pr}_3\text{tacn}$ als Ligand lieferten kinetische Tieftemperatur-stopped-Flow-Experimente.^[21] Die bei der Reaktion von $[\text{LCu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ mit O_2 in Aceton beobachtete Bildung eines Gemisches aus den Peroxo- und den Bis(μ -oxo)-Isomeren ($\approx 4:1$) zeigte eine Abhängigkeit 1. Ordnung von der Konzentration des Cu^{l} -Komplexes. Die Aktivierungsparameter (Tabelle 2) sind mit der Bildung von $[\text{LCu}(\text{O}_2)]^+$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Einklang. Zudem wuchsen im Temperaturbereich von -83 bis -50°C die Banden für die beiden Isomere gleich schnell. Man beobachtete außerdem identische Geschwindigkeiten der Zersetzung durch intramolekulare C-H-Aktivierung (Abschnitt 6.2). Diese Befunde lassen sich am besten mit einem Gleichgewicht zwischen den Isomeren erklären, dessen Einstellung rascher erfolgt als die 1:1-Cu/ O_2 -Adduktbildung- oder Zersetzungsschritte (Schema 1). Die Ergebnisse einer genauen Untersuchung der Lösungsmittel- und Temperatur-abhängigkeit des Isomerenverhältnisses bestätigen das Vorliegen eines Gleichgewichts; für Lösungen in THF liefern sie die thermodynamischen Parameter $\Delta H = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.^[39]

Im Anschluss an die Entdeckung des Peroxo/Bis(μ -oxo)-Gleichgewichts im System mit $i\text{Pr}_3\text{tacn}$ wurde auch über Hinweise auf ähnliche Gleichgewichte in Systemen mit anderen Liganden berichtet.^[27, 28, 30, 33] Auf der Grundlage

von UV/Vis-, RR- und röntgenabsorptionsspektroskopischen (XANES- und EXAFS-) Daten wurde gezeigt, dass die Oxygenierung von $[(\text{MePy}_2)\text{Cu}]^+$ ein Gemisch von $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo- und Bis(μ -oxo)dikupfer-Isomeren ergibt, und zwar sowohl in Lösung (CH_2Cl_2) als auch im Festkörper (Verhältnis ca. 4:1).^[28] Kinetische Daten, erhalten aus Stopped-Flow-Messungen, waren mit einem raschen Gleichgewicht zwischen den Isomeren in Einklang. Zudem erhielt man eine bezüglich der Zusammensetzung fehlgeordnete Kristallstruktur, die mit der des $i\text{Pr}_3\text{tacn}$ -haltigen Systems verwandt ist. Interessanterweise wurde bei dem System mit dem Liganden $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Py}2$ (der sich von MePy2 nur hinsichtlich des Alkylsubstituenten unterscheidet) nur der Peroxokern beobachtet (UV/Vis, Raman).^[40] Kinetische Daten für den Zerfall dieses $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Komplexes ließen darauf schließen, dass vor der intramolekularen C-H-Aktivierung eine Isomerisierung zu einem Bis(μ -oxo)-Kern eintritt (Abschnitt 6.2). Auf die Isomerisierung der 6-Me₂tpa-koordinierten Bis(μ -oxo)dikupfer-Einheit zu einem $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxokern wurde aus der Beobachtung geschlossen, dass der Oxygenierungsprozess reversibel ist.^[30] Durchleiten von N_2 durch eine Lösung von $[(6\text{-Me}_2\text{tpa})_2\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ in CH_2Cl_2 bei -80°C oder Zugabe von PPh_3 zu einer Lösung in Aceton führte zur Entwicklung von O_2 und zur Bildung von monomeren Cu^{l} -Spezies, vermutlich über ein nicht beobachtetes Peroxointermediat. Kürzlich wurden bei der Oxygenierung von Cu^{l} -Komplexen mit einer Reihe von peralkylierten Diaminliganden, $\text{R}_2^1\text{R}_2^2\text{eda}$ und $\text{R}_2^1\text{R}_2^2\text{pdpa}$, Gemische aus Peroxo- und Bis(μ -oxo)-Isomeren beobachtet; die Gleichgewichtskonstanten waren abhängig von der Ligandenstruktur, dem Lösungsmittel, den Gegenionen und der Temperatur.^[33] Interessanterweise, und im Unterschied zu allen anderen Fällen, war bei dem System mit $\text{L} = t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{eda}$ in MeTHF als Lösungsmittel die wechselseitige Umwandlung der Isomere langsamer als die Zersetzung, und es wurde eine unterschiedliche Reaktivität der beiden Isomere sowohl beim Zerfall als auch bei der Oxidation von zugesetzten Substraten beobachtet.

Zusammengenommen weisen die Daten, die für das Vorliegen des Peroxo/Bis(μ -oxo)-Gleichgewichts mit einer Reihe von N-Donor-Liganden sprechen, auf die möglicherweise allgemeine Bedeutung des Isomerisierungsprozesses bei Reaktionen hin, die die Knüpfung oder den Bruch der Disauerstoff-O-O-Bindung einschließen. Es ist anzumerken, dass sowohl bei synthetischen Komplexen als auch in biologischen Systemen keinerlei ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo)dieisen- oder ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo)dimangan-Kerne nachgewiesen worden sind. Dennoch – und obwohl theoretische Argumente für das Gegenteil sprechen^[86] – bleibt es vorstellbar, dass solche Spezies bei der Bildung von Bis(μ -oxo)dimettall-Komplexen über einen O-O-Bindungsbruch (oder beim umgekehrten Prozess), wie er jetzt beispielhaft in kupferhaltigen Systemen beobachtet wurde, als Intermediate auftreten.

Die Tatsache, dass man bei Kupferkomplexen mit verschiedenen Liganden einen der beiden oder beide isomeren(n) Kerne findet, wirft die Frage auf, welche Strukturmerkmale der Liganden den größten Einfluss darauf haben, welches der Isomere überwiegt. Eine genaue Betrachtung der vorhandenen Daten lässt auf einige allgemeine Regeln schließen: Die Bildung eines Bis(μ -oxo)-Komplexes ist begünstigt, wenn der

Hilfsligand 1) zweizähnig ist, 2) Amindonoratome mit starkem σ-Donorcharakter hat, 3) sterisch weniger anspruchsvoll ist (kleinere Substituenten am N-Donorliganden) und/oder 4) einen die Flexibilität einschränkenden Spacer zwischen den donorhaltigen Molekülteilen aufweist (z.B. iPr₄dtne). Diese Eigenschaften lassen sich intuitiv verstehen, wenn man die Gestalt der Kerne und die formalen Oxidationsstufen der Kupferionen in den beiden Formen betrachtet. Zwischen den Cu^{II}-Ionen im Peroxisomer liegt ein langer Abstand ($\approx 3.5 \text{ Å}$) vor, zwischen den elektronenärmeren Cu^{III}-Ionen in der Bis(μ-oxo)-Form dagegen ein kurzer Abstand ($\approx 2.8 \text{ Å}$). Daher tendieren starke Elektronendonatorliganden, die einen kurzen Abstand zwischen den Metallen und eine für d⁸-Cu^{III} günstige quadratisch-planare Koordinationsumgebung am ehesten (oder überhaupt erst) ermöglichen, zur Bildung eines Bis(μ-oxo)-Kerns. Umgekehrt neigen dreizähnige Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten oder mit Spacern, die eine dichte Annäherung der Metallionen verhindern, und/oder schlechtere Elektronendonoren zu einer Bevorzugung des ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$)dikupfer(II,II)-Kerns. Als weiterer wichtiger Faktor wurde der N_{aq}-Cu-N_{aq}-Bisswinkel vorgeschlagen: Je kleiner der Winkel, desto stabiler ist die Bis(μ-oxo)-Form, die sich durch spitzere Cu-O-Cu- und dementsprechend stumpfere O-Cu-O-Winkel als im Peroxisomer auszeichnet.^[28] Diese einfache Winkelabhängigkeit ergab sich aus einer theoretischen Analyse von [(NH₃)₄Cu₂(μ-O)₂]²⁺-Einheiten; es wurde angeregt, dass sie auf Unterschieden in der Energetik der Wechselwirkungen zwischen Cu- und O-Orbitalen in den beiden Formen beruht.^[28]

Besonders subtile Effekte kommen ins Spiel, wenn man Systeme mit identischen Donorsätzen vergleicht. Beispielsweise ergibt die Oxygenierung von [(iPr₃tacd)Cu(CH₃CN)]⁺ in CH₂Cl₂, THF und Aceton ausschließlich den Peroxo-Kern, während beim oben erwähnten iPr₃tacn-System beide Isomere auftreten, und das obwohl sich beide Liganden nur durch eine einzige CH₂-Einheit innerhalb des Makrocyclus unterscheiden.^[29] Durch eine vergleichende Analyse der Kristallstrukturen der Cu^I-Vorstufen mit diesen beiden Hilfsliganden, ergänzt durch integrierte MO/MM-Rechnungen an den vollständigen Peroxo- und Bis(μ-oxo)-Komplexen, wurde gezeigt, dass der sterische Konflikt zwischen den iPr-Gruppen in der Bis(μ-oxo)-Form im Fall des größeren tacd-Makrocyclus stärker ausgeprägt ist. Diese sterisch ungünstigen Voraussetzungen führen letztlich zu einer quantenmechanischen Destabilisierung des Bis(μ-oxo)-Kerns, was sich in der ausschließlichen experimentellen Beobachtung der Peroxoform niederschlägt. Ähnliche sterische Effekte wurden angeführt, um Unterschiede zwischen den Gleichgewichtskonstanten der Peroxo- und der Bis(μ-oxo)-Form mit zweizähnigen peralkylierten Aminliganden, R₂¹R₂²eda und R₂¹R₂²pda, zu erklären; größere Werte für K_{aq} = [Peroxo]/[Bis(μ-oxo)] findet man bei solchen Systemen, die Liganden mit gleichem Gerüst, aber größeren Substituenten (z.B. Me₂iPr₂pda > Me₄pda), oder die Liganden mit größerem Gerüst bei gleichen Substituenten (z.B. Me₂iPr₂pda > Me₂iPr₂eda) enthalten.^[33]

Bei Dieisen-Systemen wurde die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo/Bis(μ-oxo)}$ -Äquilibrierung nicht beobachtet; Rechnungen zu den postulierten Mechanismen für die Methan-Monoxyge-

nase(MMO)-Katalyse und zur Bildung des Fe₂O₂-Kerns beim Intermediat **Q** ergaben jedoch, dass eine solche Umwandlung möglich ist.^[87] Die bislang beschriebenen synthetischen (Peroxo)dieisen(III,III)-Intermediate enthalten nicht die $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Peroxo}$ -Einheit, sondern sind vom μ -1,2-Peroxotyp (Schema 3); die meisten bleiben bei den Temperaturen, bei denen sie charakterisiert werden, strukturell intakt.^[12b, 18d] Von drei derartigen (Peroxo)dieisen(III,III)-Komplexen sind Strukturen im Kristall bekannt.^[88] Im Verlauf der anschließenden Zersetzung bei Temperaturerhöhung konnte in der Regel keine weitere intermediäre Spezies auf dem Weg zu Dieisen(III,III)- oder Polyeisen(III)-Zerfallsprodukten beobachtet werden. In einem der Beispiele wandelte sich allerdings eine (μ -Oxo)(μ -1,2-peroxy)dieisen(III,III)-Spezies, die entweder aus der Reaktion von O₂ mit [(6-Me₃tpa)₂Fe₂(μ-OH)]²⁺ oder von H₂O₂ mit [Fe₂(μ-O)₂(6-Me₃tpa)]²⁺ stammte, in mäßiger Ausbeute in eine hochvalente Spezies mit der Minimalformulierung [(6-Me₃tpa)₂Fe₂(O)₂]³⁺ um.^[51, 52] Der Mechanismus der Umwandlung des Peroxokomplexes in den hochvalenten Oxokomplex ist noch nicht geklärt.

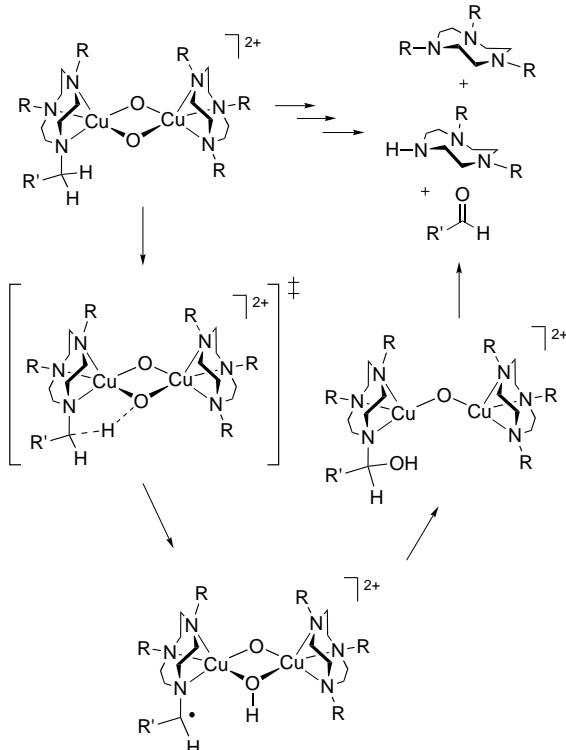
Eine anderer Typ Kernisomerisierung folgte aus den Ergebnissen von Untersuchungen über die Oxidation des Bis(μ-oxo)dieisen(III,III)-Komplexes mit dem Liganden 6-Me₃tpa (Schema 7).^[53] Die Zugabe von (NBu₄)₂[Ce(NO₃)₆] zu einer Lösung des Komplexes in CH₃CN bei -40 °C (charakterisiert durch E_{1/2} = 0.41 V gegen Ferrocen) lieferte hohe Ausbeuten einer Spezies, die anhand von elementanalytischen und ESI-MS-Daten als [(6-Me₃tpa)₂Fe₂(O)₂(H₂O)]³⁺ formuliert wurde. Wie sich herausstellte, waren die beiden Sauerstoffatome in dem Komplex voneinander verschieden, da sie, wie durch RR-Spektroskopie gezeigt wurde, unterschiedliche Austauschgeschwindigkeiten mit isotopenmarkiertem H₂O aufwiesen. Eine Bande bei 840 cm⁻¹ im RR-Spektrum wurde der ν(Fe-O)-Schwingung einer terminalen Fe^{IV}=O-Einheit zugeordnet, die nicht zum Austausch mit dem Lösungsmittel Wasser neigte; ein kleiner Beitrag stammt von der ν_{asym}-Schwingung einer Fe-O-Fe-Einheit, die ihrerseits mit Wasser austauscht. Im Einklang mit dieser Strukturhypothese zeigen EXAFS-Spektren der oxidierten Spezies, dass die für den rautenförmigen Fe₂(μ-O)₂-Kern typische Bande für die Fe-Fe-Streuung fehlt.^[89] Ein annähernd isotropes Signal mit g = 1.999 im EPR-Spektrum zeigt in Verbindung mit Mößbauer-Daten, dass das System ein Fe^{III}Fe^{IV}-Paar mit S = 1/2 enthält. Zusammen sprechen die Hinweise für die in Schema 7 gezeigte Struktur, in der ein Fe^{III}-Atom über eine Oxobrücke mit einer Fe^{IV}=O-Einheit verknüpft ist. Die gesamte Umwandlung von einem Bis(μ-oxo)dieisen(III,III)-Komplex in dieses Produkt beinhaltet eine Kombination aus Einelektronenoxidation und Wanderung eines Oligoliganden von einer Brücken- in eine terminale Position – dies lässt auf eine Flexibilität des Bis(μ-oxo)dieisen-Strukturmotivs schließen, die in biologischem und katalytischem Zusammenhang von Bedeutung sein könnte.

6.2. Oxidationen

Die bis heute isolierten Bis(μ-oxo)dikupfer- und Bis(μ-oxo)dieisen-Komplexe sind in der Lage, in biologisch rele-

vanten Reaktionen verschiedene organische Funktionalitäten zu oxidieren; in mehreren Fällen liegen hierzu auch mechanistische Informationen vor. Im Allgemeinen fungieren die Kupferverbindungen als Ein- oder Zweielektronenoxidantien, während die Eisenspezies hauptsächlich Einelektronenoxidationen bewirken.

Am besten untersucht sind die ubiquitären Zersetzungreaktionen der Bis(μ -oxo)dikupfer-Verbindungen, die in der Regel über einen Angriff des oxidierenden Kerns an C-H-Bindungen der Substituenten des Hilfsliganden verlaufen. Wie in Schema 9 für das R₃tacn-System gezeigt ist, bilden C-H-Bindungen, die zu einem N-Donoratom des Hilfsliganden α -ständig sind, die günstigsten Angriffspunkte bei diesen



Schema 9. Postulierter Mechanismus der oxidativen N-Desalkylierung für einen ausgewählten Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplex; R = R'CH₂, mit R' = Alkyl- oder Arylgruppe (für kinetische Daten siehe Tabelle 5).

Reaktionen. Die Endprodukte sind Bis(μ -hydroxo)dikupfer(II,II)-Verbindungen; in mehreren Fällen wurde gezeigt, dass sie überdachende Liganden enthalten, bei denen eine N-R-Gruppe des ursprünglichen Liganden durch eine N-H-Einheit ersetzt ist.^[22] Die Gesamtreaktion der N-Desalkylierung wurde durch Abtrennen der Kupferionen aus dem Produktgemisch und die Identifizierung der erhaltenen organischen Produkte durch NMR- und GC/MS-Methoden quantifiziert. Dass es sich um einen intramolekularen Reaktionsweg handelt, folgte aus 1) der Kinetik, die in allen Fällen 1. Ordnung bezüglich der Konzentration des Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexes ist, und 2) einem klassischen Doppelmarkierungsexperiment, bei dem der Benzaldehyd als Produkt der Zersetzung eines Gemisches aus [(Bn₃tacn)₂Cu₂(¹⁶O)₂]²⁺ und [(Bn'₃tacn)₂Cu₂(¹⁸O)₂]²⁺ (Bn' = 4-*tert*-Butylbenzyl) analysiert wurde.^[90] Die Aktivierungsparameter (Tabelle 5) für eine

Tabelle 5. Ausgewählte Aktivierungsparameter und kinetische H/D-Isoptopeneffekte für Zersetzungreaktionen von [Cu₂(μ -O)₂]²⁺-Komplexen.

Hilfsligand	ΔH^\ddagger [kJ mol ⁻¹] ^[a]	ΔS^\ddagger [J mol ⁻¹ K ⁻¹] ^[a]	H/D-KIE (T [°C])	Lit.
Me ₃ tacn	53(1)	-75(12)	-	[26]
iPr ₃ tacn	55(2)	-59(8)	26 (-40)	[90]
Bn ₃ tacn	54(2)	-54(8)	40 (-40)	[90]
R ₃ tacn (<i>n</i> = 2) ^[b]	60	-23	-	[31]
R ₃ tacn (<i>n</i> = 3) ^[b]	62	-39	-	[31]
Me ₃ tacd	51(2)	-100(8)	-	[29]
iPr ₃ dtne	56(2)	-59(8)	40 (-40)	[23]
iPr ₄ - <i>m</i> -XY ^[c]	31(1)	-151(5)	-	[24]
iPr ₄ - <i>p</i> -XY ^[c]	38(2)	-108(7)	-	[24]
Et ₂ Me ₂ chd	49(1)	-105(4)	[d]	[26]
Me ₄ chd	56(1)	-100(4)	-	[26]
EtPhPy	39.1(4)	-73(2)	35 (-80)	[27]

[a] Der geschätzte ungefähre Fehler des gemessenen Wertes ist in Klammern angegeben. [b] R₃tacn bezeichnet einen tacn-Liganden mit Aryletherdendrimersubstituenten; *n* = Zahl der aromatischen Schichten aus Dendronuntereinheiten. [c] Daten angegeben für k_6 , die erste von zwei aufeinander folgenden Geschwindigkeitskonstanten, die den Zerfall der Komplexe mit zwei [Cu₂(μ -O)₂]²⁺-Einheiten charakterisieren. [d] Ein KIE-Wert von 3.0 (extrapoliert auf 20 °C) wurde unter Verwendung eines nur an den Ethylgruppen deuterierten Liganden gemessen, um ein „ k_D “ zu erhalten. Da jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, dass auch ein Angriff auf eine C-H-Bindung der nichtdeuterierten Me-Gruppen innerhalb dieses Et-deuterierten Liganden stattfindet, gibt dieser Wert nicht unbedingt den tatsächlichen KIE wieder.

Reihe von Systemen zeigen eine generelle Ähnlichkeit; die negativen ΔS^\ddagger -Werte lassen auf einen geordneten Übergangszustand schließen. Von Bedeutung ist, dass große H/D-KIEs gefunden wurden, was auf eine C-H(D)-Bindungsspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hinweist. Tatsächlich lassen die Größe dieser KIE-Werte und ihre Temperaturabhängigkeit auf einen Tunneleffektbeitrag schließen, der ähnlich auch bei biologischen Oxidationen beobachtet wurde.^[91, 92] Schließlich ergab eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reihe der (X-Bn)₃tacn-koordinierten Komplexe (X = MeO, Me, *t*Bu, H, CO₂Me und CF₃) gegen σ^+ -Werte die Reaktionskonstante $\rho = -0.4$;^[93] ähnlich kleine negative Werte wurden für H-Atom-Abstraktionen durch elektrophile radikalische Reagenzien und Häm-Eisen-Oxidantien gemessen.^[94]

Zusammen stützen die experimentellen Hinweise einen Mechanismusvorschlag für die N-Desalkylierung (Schema 9), der einen geschwindigkeitsbestimmenden Angriff der verbrückenden Oxo-Einheit auf die α -C-H-Bindung umfasst und der entweder über eine H-Atom-Abstraktion oder eine konzertierte Insertion (nicht gezeigt) abläuft.^[90] Im ersten Fall würde das entstandene Radikal durch eine interne OH-Übertragung in einem schnellen Wiederanlagerungsschritt („rebound step“)^[2] abgefangen werden, wobei sich das gleiche intermediäre Carbinolamin bilden würde, das auch bei der direkten Insertion entstünde. Eine schnelle N-Desalkylierung des Carbinolamin-Zwischenprodukts würde schließlich die Carbonyl- und Aminspezies als Produkte liefern. Die verfügbaren experimentellen Daten ermöglichen keine mechanistische Unterscheidung zwischen der Wiederanlagerung und der direkten Insertion – eine Ununterscheidbarkeit, die derzeit ähnlich in Zusammenhang mit Häm- und Nichthäm-Eisen-Enzym-katalysierten Oxidationen diskutiert wird.^[95]

Zu erwähnen ist, dass kürzlich durchgeführte Rechnungen am vollständigen Bn_3tacn -System mit einer integrierten MO/MM-Methode für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen Übergangszustand ergaben, der einer H-Atom-Abspaltung entspricht (Abbildung 12); es besteht eine recht gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Parametern.^[96]

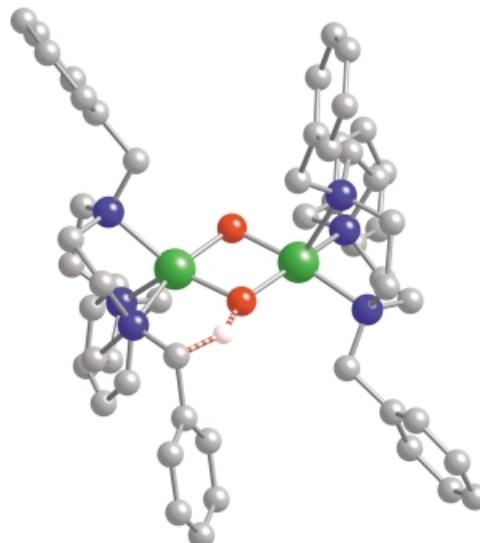
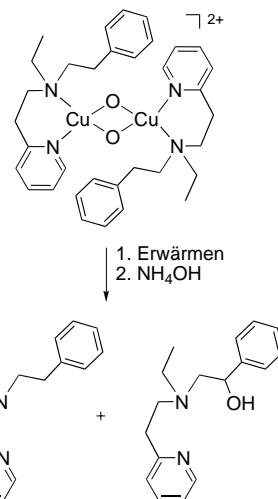


Abbildung 12. Struktur des Übergangszustands für den C-H-Bindungsbruch bei der N-Desalkylierung von $[(Bn_3tacn)_2Cu_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, bestimmt durch integrierte MO/MM-Rechnungen.^[96]

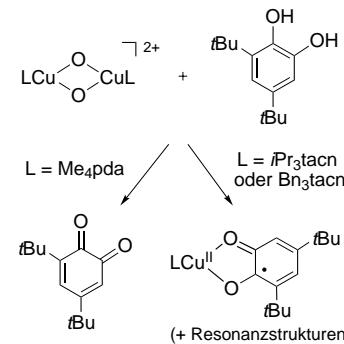
Die mit einer H-Atom-Abstraktion verbundene Reaktivität, die man bei dem gut untersuchten N-Desalkylierungsweg des Bis(μ -oxo)dikupfer-Kerns erkennt, zeigt sich auch bei Oxidationen, bei denen andere Arten von C-H-Bindungen in Substituenten am Liganden oder in externen Reagentien oder aber Heteroatom-X-H-Bindungen ($X = O$ oder S) in Phenolen oder Benzolthiolen beteiligt sind. Beispielsweise findet bei der Zersetzung von $[(EtPhPy)_2Cu_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ eine intramolekulare Hydroxylierung in Benzylstellung statt (Schema 10).^[27] Auf der Grundlage von kinetischen Untersuchungen, die die Bestimmung von Aktivierungsparametern (Tabelle 5) ermöglichen, und einer Reaktionskonstanten $\rho = -1.48$ (erhalten durch Variation der X-Gruppe), die dem ρ -Wert der N-Desalkylierungen ähnelt, wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der direkt analog zu dem postulierten Mechanismus der N-Desalkylierungen ist. In diesem Fall ist jedoch das nach der Wiederanlagerung entstehende Produkt ein stabiler Alkohol. Eine ähnliche Hydroxylierung in Benzylstellung findet bei dem $PhCH_2CH_2Py2$ -koordinierten System statt, doch wurde hier als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo \rightarrow Bis(μ -oxo)-Umwandlung vorgeschlagen (statt des Angriffs an der C-H-Bindung).^[40] Auch stereoselektive Hydroxylierungen von prochiralen Substituenten in Kupfersystemen mit anderen RPy2-Liganden wurden beschrieben, allerdings fehlte ein direkter Beweis für die Beteiligung eines Bis(μ -oxo)dikupfer-Intermediats.^[97]

Eine allgemeine Reaktion von Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen ist die Umwandlung von Phenolen in Phenoxyradikale, die – in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des



Schema 10. Intramolekulare Hydroxylierung in Benzylposition bei der Zersetzung des EtPhPy-Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexes.^[26]

eingesetzten Phenols – gekoppelte Produkte oder direkt beobachtbare Radikale ergibt. Die Bildung von (μ -Hydroxo)dikupfer(II,II)-Spezies als Nebenprodukt wurde bei den Cu-Systemen beobachtet.^[20] Auch die Oxidation von Brenzcatechinen findet man häufig bei Dikupfersystemen,^[34, 98] allerdings hängt die Natur des isolierten Produkts vom N-Donor-Hilfsliganden ab (Schema 11). So wurde mit Me_4pda -Komplexen die Bildung von *ortho*-Chinonspezies beobachtet, während mit R_3tacn -Derivaten Cu^{II} -Semichinonato-Komplexe erhalten wurden. Weitere interessante Unterschiede wurden bei den Reaktionen von Bis(μ -oxo)dikupfer-

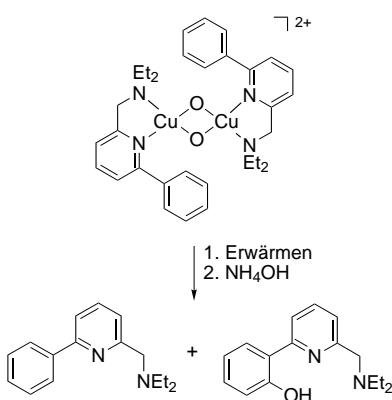


Schema 11. Unterschiedliche Reaktionsweisen von Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen mit Brenzcatechinen.^[34, 98]

Komplexen mit Me_4pda und R_3tacn beobachtet; als mögliche Ursache wurde eine unterschiedliche Zugänglichkeit der Kerne für externe Reagenzien vorgeschlagen.^[34] Besonders erwähnenswert ist die ungewöhnliche Fähigkeit des Me_4pda -Komplexes, Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen und Benzylamin zu Benzonitril zu oxidieren. Aus vorläufigen mechanistischen Untersuchungen geht hervor, dass hier als erster Schritt die Substratbindung an das Cu^{III} -Zentrum (oder die Cu^{III} -Zentren) erfolgt. Die Fähigkeit der Metallzentren zur Koordination von exogenen Liganden wurde anhand von EXAFS-Ergebnissen bestätigt, denen zufolge ein Perchlorat-Ion den Kern verbrückt.^[34]

Es gibt auch einige Beispiele für eine intermolekulare H-Atom-Abstraktion durch $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Komplexe aus schwachen aliphatischen C-H-Bindungen, z.B. bei Cyclohexadien oder Dihydroanthracen.^[35, 36] Eine der Untersuchungen betrifft ein System mit einem raschen $\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-O}_2)/\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Gleichgewicht, daher ist nicht ganz klar, welche Einheit an der H-Atom-Abstraktion beteiligt ist.^[28, 35] In einer anderen Studie, bei der eindeutig ausschließlich das $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Isomer vorliegt, wurde eine H-Atom-Abstraktion von 10-Methyl-9,10-dihydroacridin beobachtet.^[36] Interessanterweise zeigt das beobachtete Geschwindigkeitsgesetz eine Abhängigkeit 2. Ordnung von der Konzentration des Bis(μ -oxo)-Komplexes. Dieses ungewöhnliche kinetische Verhalten setzt entweder einen ternären Übergangszustand oder eine Komproportionierung des $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kerns unter Bildung einer noch höher oxidierten Spezies voraus, die an der nachfolgenden H-Atom-Abstraktion beteiligt ist. Wie diese Beispiele zeigen, bleiben einige der mechanistischen Feinheiten im Zusammenhang mit der H-Atom-Abstraktion durch $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexe noch aufzuklären.

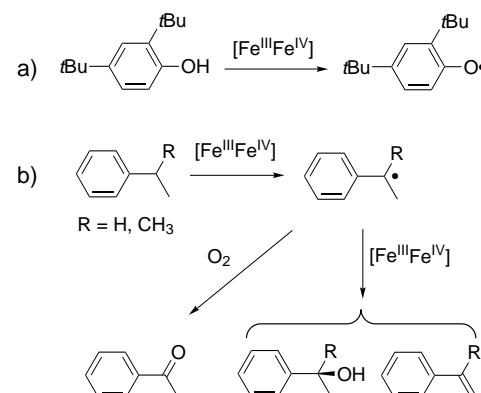
Eine weitere ungelöste mechanistische Frage betrifft die Natur der Kupfer/Sauerstoff-Spezies, die in biologischen und synthetischen Systemen an Aren-Hydroxylierungen beteiligt sind.^[10b] So wurde beispielsweise bei Tyrosinase^[3d] und Catechol-Oxidase^[3g, 99] eine $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxoeinheit nachgewiesen; die Beobachtung des Peroxo/Bis(μ -oxo)-Gleichgewichts bei synthetischen Verbindungen weist jedoch darauf hin, dass dieses Gleichgewicht möglicherweise auch bei den Enzymmechanismen auftritt und dass eventuell tatsächlich ein Bis(μ -oxo)-Intermediat (dessen direkte Beobachtung noch aussteht) die oxidierende Spezies im Verlauf der enzymatischen Katalyse sein könnte. Intra-^[11b, 18] und intermolekulare^[100] Aren-Hydroxylierungen wurden bei der Zersetzung verschiedener (Peroxo)dikupfer-Komplexe beobachtet, und es wurden Hinweise präsentiert, die gegen ein Bis(μ -oxo)-Isomer als Zwischenprodukt sprechen.^[101] Die H-Atom-Abstraktion war zwar bei Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexen die vorherrschende Reaktion, doch wurde bei der Zersetzung des ArPyNEt₂-koordinierten $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kerns auch eine Aren-Hydroxylierung beobachtet (Schema 12).^[25] Der Vorschlag eines geschwindigkeitsbestimmenden elektrophilen Angriffs am aromatischen π -System wurde durch die Beobachtungen gestützt, dass bei Derivaten mit elektronenziehenden Grup-



Schema 12. Die bei der Zersetzung des ArPyNEt₂-Bis(μ -oxo)dikupfer-Komplexes beobachtete aromatische Hydroxylierung.^[25]

pen am Arenring die Zerfallsgeschwindigkeiten niedriger waren und eine Perdeuterierung des Rings die Geschwindigkeit nicht beeinflusste. Obwohl diese Ergebnisse wichtige Präzedenzfälle für eine mögliche Beteiligung des $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kerns bei aromatischen Hydroxylierungen liefern, kann ein schnelles Vorgleichgewicht mit (allerdings nicht nachgewiesenen) Spuren eines reaktiven Peroxoisomers nicht ausgeschlossen werden. Somit steht ein schlüssiger Beweis, dass die Bis(μ -oxo)dikupfer-Einheit zur aromatischen Hydroxylierung fähig ist, immer noch aus.

Wie ihre Dikupfer(III,III)-Analoga reagieren auch die Bis(μ -oxo)dieisen(III,IV)-Komplexe unter H-Atom-Abstraktion. Alle drei Typen dieser Verbindungen ($S = \frac{3}{2}$ mit tpa, $S = \frac{1}{2}$ mit 6-Me₃tpa und $S = \frac{1}{2}$ mit ArCO₂⁻) oxidieren 2,4-Di-*tert*-butylphenol über ein Phenoxyradikal-Zwischenprodukt (Schema 13a) quantitativ zu der entsprechenden Biphenol-Spezies.^[52, 54, 102] Die beiden tpa-Komplexe werden dabei zu (μ -Oxo)dieisen(III,III)-Komplexen reduziert, d.h., die Phenol → Phenoxy-Radikalreaktionen imitieren den Schlüsselschritt bei der Bildung des aktiven Dieisen(III,III)-Tyrosylradikal-Cofaktors der Ribonucleotid-Reduktase.^[3c]



Schema 13. Reaktivität von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Komplexen mit Phenolderivaten (a)^[52, 54, 102] und Kohlenwasserstoffen (b).^[102]

Oxidationen mit größerer Bedeutung für die katalytische Chemie von MMO und Fettsäure-Desaturasen wurden bis jetzt nur für $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ untersucht.^[102] Dieser Komplex reagiert mit Kohlenwasserstoffen wie Ethylbenzol oder Cumol über eine Hydroxylierung des Benzylkohlenstoffatoms oder eine Dehydrierung der α - und β -C-H-Bindungen (Schema 13b) – Umwandlungen, die analog zu den durch MMO bzw. Fettsäure-Desaturasen katalysierten Reaktionen sind.^[3a,b, 12] Die Stöchiometrie dieser Reaktionen erfordert den Verbrauch von zwei Molekülen $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ pro gebildetem Produktmolekül. Anders als die Diesenzentren der Enzyme, die Zweielektronenoxidationen des Substrats katalysieren, ist der synthetische Dieisen(III,IV)-Komplex also ein Einerlektronenoxidans. Zudem kann er nur C-H-Bindungen in Benzylposition spalten, nicht dagegen die nichtaktivierte C-H-Bindungen, die für Substrate der genannten Enzyme typisch sind. Die Oxidationskraft des Bis(μ -oxo)-dieisen(III,IV)-Kerns scheint – vielleicht nicht überraschend – wesentlich geringer zu sein als die des Dieisen(IV,IV)-Zentrums, das im MMO-Reaktionszyklus entsteht und dessen

Bildung auch beim Katalysezyklus der Fettsäure-Desaturasen angenommen wird.^[3a]

Mechanistische Untersuchungen der C-H-Spaltungen haben aufschlussreiche Ergebnisse geliefert.^[102] Aus der Kinetik der Ethylbenzol-Oxidation bei -40°C , verfolgt anhand des Verschwindens des grünen $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ -Chromophors, ging hervor, dass die Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Substrats und des zweikernigen Komplexes ist (d. h. insgesamt 2. Ordnung) und einen großen KIE von 20 aufweist. Dieser Wert wurde durch die Bestimmung der relativen Anteile von protonierten und deuterierten Produkten bestätigt, die KIE-Werte von 22 für die Bildung von Phenethylalkohol und 28 für die Bildung von Styrol lieferte. Diese Isotopeneffekte belegen, dass die Spaltung der α -C-H-Bindung entscheidend am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sowohl bei der Hydroxylierung als auch bei der Desaturierung von Ethylbenzol beteiligt ist; der größere Wert bei der Styrolbildung hängt mit dem zusätzlichen Isotopeneffekt (ca. Faktor 1.3) zusammen, den die Spaltung der β -C-H-Bindung von Ethylbenzol hervorruft. Diese Daten sind in Einklang mit einer geschwindigkeitsbestimmenden H-Atom-Abstraktion unter Bildung eines intermediären Benzylradikals, das anschließend mit einem zweiten Äquivalent von $[(\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2]^{3+}$ reagiert, entweder unter Bildung der C-O-Bindung des alkoholischen Produkts oder unter Verlust eines β -Wasserstoffatoms auf dem Weg zum Styrol. Diese zweiten Schritte sind relativ langsam, denn das intermediäre Radikal kann durch O_2 abgefangen werden, wodurch die aus der Zersetzung von Alkylperoxyradikalen stammenden Produkte entstehen, z. B. Acetophenon. Wie diese Ergebnisse zeigen, war die Isolierung und Charakterisierung eines Bis(μ -oxo)eisen(II)-eisen(IV)-Komplexes zwar ein wichtiger Schritt, der zeigte, dass ein rautenförmiger $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern in der Nichthäm-Eisen-Oxidationschemie realisierbar ist, dennoch bleibt auf dem Gebiet der Biomimese noch viel zu tun, und nicht zuletzt steht die Erzeugung und Untersuchung der Reaktivität einer Bis(μ -oxo)dieisen(IV,IV)-Spezies aus, die dem MMO-Intermediat **Q** entsprechen würde (siehe Addendum).

Schließlich haben jüngste Untersuchungen an Bis(μ -oxo)-dinickel- und Bis(μ -oxo)cobalt-Komplexen gezeigt, dass die Oxidationsfähigkeit der $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Einheit nicht auf $M = \text{Cu}$ und Fe beschränkt ist.^[14–16] Die Zersetzung von $[(\text{Tp}^{\text{Me}_3})_2\text{M}_2(\mu\text{-O})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ oder Co) und $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ resultierte entweder in der Oxidation der Methylgruppe eines Hilfsliganden zum entsprechenden Alkohol oder in einer N-Desalkylierung.^[14, 15] Durch eine weitere Ligandenfunktionalisierung beim $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Komplex konnte auf einen H-Atom-Abstraktionsweg geschlossen werden, da bei Durchführung der Reaktion unter O_2 die Bildung einer Carboxylatgruppe beobachtet wurde. In Einklang damit kuppelt der 6-Me₃tpa-Dinickel-Komplex wirksam 2,6-Di-*tert*-butylphenol. Eine ähnliche Reaktivität gegenüber Phenolen zeigte $[(\text{EtPhPy})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$.^[16] Zudem führte die Zersetzung dieser Verbindung in Abwesenheit zugesetzter Substrate zu einer Hydroxylierung des EtPhPy-Hilfsliganden in Benzylstellung; wie mechanistische Studien gezeigt haben, verläuft dieser Prozess über eine geschwindigkeitsbestimmende Abstraktion des benzylischen H-Atoms, die ähnlich beim Bis(μ -oxo)dikupfer-Analogon beobachtet

wurde.^[40] Insgesamt betrachtet zeigen die hochvalenten Bis(μ -oxo)dimettall-Komplexe der späten Elemente der ersten Übergangsmetallreihe allgemein eine ähnliche Reaktivität, wobei die über H-Atom-Abstraktion verlaufende Substratoxidation im Vordergrund steht.

7. Relevanz für Metalloenzyme

Hochvalente Metallzentren mit rautenförmigen $M_2\text{O}_2$ -Kernen spielen eine herausragende Rolle bei den derzeit diskutierten Sauerstoffaktivierungsmechanismen für Nichthäm-Enzyme mit dimetallischen aktiven Zentren (Abbildung 13).^[3, 6, 11, 12] Diese Mechanismen folgen dem bekannten Häm-Modell, nach dem ein Eisen(II)-Porphyrin-Zentrum O_2 bindet, unter Aufnahme eines Elektrons und eines Protons

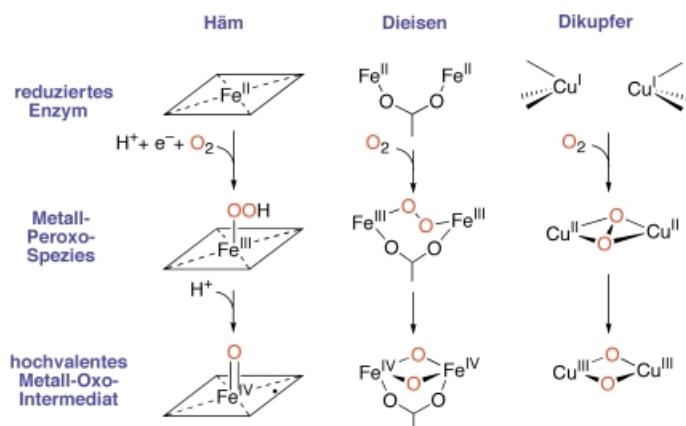


Abbildung 13. Verallgemeinertes Schema für die Disauerstoffaktivierung in den Katalysezyklen von Häm-Eisen-, Nichthäm-Dieisen- und Nichthäm-Dikupfer-Enzymen.

ein Hydroperoxyeisen(III)-Zwischenprodukt bildet und anschließend unter Spaltung der O-O-Bindung eine Oxo-eisen(IV)-porphyrin-Radikalspezies liefert, die in erster Linie für die Substratoxidation verantwortlich ist.^[2] In Zusammenhang mit dem Zweikernkomplex treten als entsprechende Zwischenprodukte eine peroxoverbrückte Dimettall-Einheit und eine hochvalente $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Spezies auf. Eine solide experimentelle Basis für die Vorstellung, dass letztere an der biologischen Sauerstoffaktivierung beteiligt sein könnte, ergab sich interessanterweise durch die Herstellung und Charakterisierung von synthetischen Komplexen mit dem $M_2(\mu\text{-O})_2$ -Kern.

Zwischenprodukte mit dem $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)]^{2+}$ -Kern^[58] sind bei den Metalloproteinen Hämocyanin, Tyrosinase und Catechol-Oxidase bereits identifiziert worden,^[3d,f,g, 60] allerdings fehlt bisher ein direkter spektroskopischer Nachweis für eine Enzymspezies mit dem $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kern. Nichtsdestotrotz stützt der Befund, dass diese Kerne bei einigen synthetischen Komplexen leicht äquilibrieren, das Postulat einer $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Spezies als mögliches reaktives Intermediat. Auf jeden Fall bietet die Beobachtung eines intramolekularen Sauerstoffatomtransfers auf eine Aren-Seitengruppe am Liganden bei einem synthetischen $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Kom-

plex^[11b, 25] ein vernünftiges Modell für die Tyrosinase-Chemie und macht die vorgeschlagene Beteiligung eines $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns plausibel.^[103]

In der Nichthäm-Eisen-Chemie wurden aufgrund der Verfügbarkeit von Komplexen mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernen Experimente entworfen, die die Struktur des Dieisenkerns im hochvalenten Intermediat **Q** der Methan-Monooxygenase (MMOH-**Q**) beleuchten. Wie eine EXAFS-Analyse von MMOH-**Q** gezeigt hat, weist der Dieisen(IV,IV)-Kern einen Fe-Fe-Abstand von 2.5 Å auf.^[51] Dieser relativ kleine Metall-Metall-Abstand ist ungewöhnlich und erfordert das Vorliegen von mindestens zwei einatomigen Brücken mit kurzen Metall-Ligand-Bindungen, eine Bedingung, die durch die Oxobrücken eines $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns leicht erfüllt wird. Da die Metall-Metall-Abstände in synthetischen $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplexen (Tabelle 3) ein klein wenig (0.2 Å) länger sind als bei MMOH-**Q**, wurde postuliert, dass mindestens eine weitere Brücke vorliegt, die den Metall-Metall-Abstand weiter verkleinert. Für diese dritte Brücke wurde ein Carboxylatligand vorgeschlagen, der ein wiederkehrender Bestandteil (E144) bei allen bisher beschriebenen Strukturen von aktiven MMOH-Zentren ist.^[3h, 104] Ein carboxylatverbrückter $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplex wurde zwar noch nicht charakterisiert, doch haben Strukturuntersuchungen an synthetischen Bis(μ -hydroxo)-dieisen(III,III)-Komplexen gezeigt, dass sich der Fe-Fe-Abstand beim Hinzufügen von Carboxylatbrücken von 3.11 bis auf 2.88 Å verkleinert (Tabelle 3, Einträge 14–16).^[56, 57, 61a] Die vorgeschlagene Formulierung des Kerns als $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-1,3-O}_2\text{CR})_n$ ($n=1$ oder 2) wurde auch durch DFT-Rechnungen gestützt.^[105]

Infolge der Synthese und Charakterisierung der Fe_2O_2 -Komplexe verstehen wir auch die Natur des hochvalenten Intermediats **X** der Dieisen-Ribonucleotid-Reduktase besser; diese Spezies ist für die Bildung des Tyrosylradikals verantwortlich, das bei der Katalyse eine wesentliche Rolle spielt. Dieses Zwischenprodukt wurde zunächst als eine mit einem radikalischen Liganden verknüpfte Dieisen(III,III)-Einheit beschrieben,^[106] später jedoch zutreffender als Eisen(III)-eisen(IV)-Komplex formuliert.^[107] Die Neuformulierung fiel mit der Entdeckung des Eisen(III)-eisen(IV)-Komplexes $[(6\text{-Metpa})_2\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{3+}$ zusammen,^[50] der ähnliche EPR- und Mößbauer-Eigenschaften aufwies und daher die Reinterpretation der spektroskopischen Daten stützte. Eine EXAFS-Analyse des Eisen(III)-eisen(IV)-Kerns des Intermediats **X** ergab einen Fe-Fe-Abstand, der ebenso klein war wie bei MMOH-**Q**,^[108] was mit dem Vorliegen eines $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerns in Einklang ist. ^{17}O -ENDOR-Studien deuteten jedoch auf eine andere Struktur mit nur einer Oxobrücke und einem terminalen Hydroxoliganden hin,^[109] die aus einer Kernisomerisierung unter Ringöffnung hervorgehen kann, ähnlich wie für $[(6\text{-Me}_3\text{tpa})_2\text{Fe}_2(\text{O})_2]^{3+}$ gezeigt wurde.^[53] Als Erklärung für den kleinen Fe-Fe-Abstand nimmt man an, dass eine zusätzliche einatomige Brücke vorliegt, die von einem anderen Liganden ausgebildet wird. Die plausibelste Formulierung in Übereinstimmung mit den gesammelten Daten ist ein $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-1,1-O}_2\text{CR})(\mu\text{-1,3-O}_2\text{CR})]^{3+}$ -Kern.

$\text{Mn}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerne schließlich kommen fast mit Sicherheit in den Tetramanganclustern vor, die an der Umwandlung von Wasser in O_2 im Sauerstoff entwickelnden Komplex des

Photosystems II beteiligt sind, wie das Vorliegen von Mn-Mn-Abständen von 2.7 Å in den verschiedenen EXAFS-Analysen dieses Systems zeigt.^[66] Die Tatsache, dass in der Kupferchemie eine $\text{M}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-O}_2)/\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernisomerisierung auftreten kann, hat zu der Spekulation geführt, dass ein solcher Prozess als erster Schritt in Richtung Sauerstoffentwicklung dienen könnte. Auch wenn dies als recht vernünftige Theorie erscheint, bleibt doch dieser faszinierende Mechanismus für synthetische Mangankomplexe und für die biologische Einheit zunächst einmal nachzuweisen.

Wir haben in diesem Aufsatz einen Überblick gegeben über den Bereich der Eisen- und Kupferchemie, der Zugang zu neuartigen hochvalenten Komplexen mit $\text{M}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernen bietet. Trotz ihrer unterschiedlichen Elektronenstrukturen haben die Kerne im Allgemeinen analoge Strukturen und weisen einen hohen Grad an Kovalenz in ihrer Metall-Sauerstoff-Bindung auf. Zudem haben die Kerne bemerkenswert ähnliche Raman- und EXAFS-Signaturen, die als nützliche spektroskopische Sonden dienen. Sie zeigen außerdem eine analoge Reaktivität, besonders im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Wasserstoffatom-Abstraktion aus Substraten. Manche Kupferkomplexe haben die bisher einzigartige Eigenschaft, einer raschen Kernisomerisierung zu unterliegen, bei der reversibel eine O-O-Bindung zwischen den Oxobrücken gebildet wird, während bei Eisen eine Wanderung des Oxoliganden von einer Brücken- in eine terminale Position festgestellt wurde. Diese Kernisomerisierungen zeigen, wie flach die „Reaktivitätslandschaft“ der Sauerstoffaktivierung sein kann. Die Synthese von Komplexen mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ - und $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kernen hat ein neues Kapitel in der bioanorganischen Enzymologie eingeleitet; es ist ein Versuch, aufzuzeigen, welche wichtige Rolle biomimetische Studien für die Erweiterung unseres Verständnisses von Metalloenzymsystemen spielen können.

8. Addendum

Seit Einreichung des Manuskripts erschienen mehrere für diesen Aufsatz relevante Veröffentlichungen. So wurden Eigenschaften und Reaktivität einiger Bis(μ -oxo)dicobalt(III,III)- und Bis(μ -oxo)dinicikel(III,III)-Komplexe mit dreizähnigen N3-Liganden ausführlich beschrieben.^[110, 111] Eine Bis(μ -oxo)dikupfer(III,III)-Einheit wurde entdeckt,^[112] die Beteiligung dieser Einheit bei der aromatischen Hydroxylierung durch Tyrosin wurde jedoch anhand einer theoretischen Studie infrage gestellt.^[113] Ein neues Beispiel für einen neutralen $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Komplex mit einem sterisch anspruchsvollen β -Diketiminatliganden wurde beschrieben.^[114] Schließlich ist auch ein neuartiger, im Zusammenhang mit dem MMO-Intermediat **Q** bedeutender Bis(μ -oxo)dieisen(IV,IV)-Komplex isoliert und anhand von Mößbauer-, RR- und EXAFS-Untersuchungen identifiziert worden.^[115]

Wir danken den Studenten und Postdocs, die an den Forschungsarbeiten in unseren Laboratorien mitgewirkt haben und deren Namen in den Literaturangaben aufgeführt sind. Zudem danken wir den NIH (GM38767 für L.Q., GM47365 für W.B.T.) und der NSF (MCB9808350 für L.Q.) für

finanzielle Unterstützung. Besonderen Dank schulden wir Dr. John Hagadorn für seine Vorarbeiten zu diesem Aufsatz sowie M. Henson und E. I. Solomon für die Überlassung von Abbildung 8.

Eingegangen am 16. Juli 2001 [A485]
Übersetzt von Dr. Elke Buchholz, Aachen

- [1] Die Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten ist eine herausfordernde Aufgabe; siehe K. U. Ingold, P. A. MacFaul in *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes* (Hrsg.: B. Meunier), Imperial College Press, London, **2000**, S. 45.
- [2] Ausgewählte Übersichten: a) P. R. Ortiz de Montellano, *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Aufl., Plenum, New York, **1995**; b) J. L. McLain, J. Lee, J. T. Groves in Lit. [1], S. 91; c) B. Meunier, J. Bernadou, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 1; d) D. L. Wertz, S. S. Valentine, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 37; e) Y. Watanabe, H. Fujii, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 61; f) M. Sono, M. P. Roach, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2841; g) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411; h) M. Momenteau, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 659.
- [3] a) B. J. Wallar, J. D. Lipscomb, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2625; b) A. L. Feig, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 759; c) J. Stubbe, W. A. van der Donk, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 705; d) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563; e) E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley, S.-K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y.-S. Yang, J. Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 235; f) A. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1247, 1; g) T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084; h) M. Merkx, D. A. Kopp, M. H. Sazinsky, J. L. Blazyk, J. Müller, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2782; i) 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.
- [4] a) J. A. Broadwater, J. Ai, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, B. G. Fox, *Biochemistry* **1998**, 37, 14664; b) P. Moënne-Locoz, J. Baldwin, B. A. Ley, T. M. Loehr, J. J. M. Bollinger, *Biochemistry* **1998**, 37, 14659; c) P. Moënne-Locoz, C. Krebs, K. Herlihy, D. E. Edmondson, E. C. Theil, B. H. Huynh, T. M. Loehr, *Biochemistry* **1999**, 38, 5290; d) J. Hwang, C. Krebs, B. H. Huynh, D. E. Edmondson, E. C. Theil, J. E. Penner-Hahn, *Science* **2000**, 287, 122.
- [5] K. D. Karlin, *Science* **1993**, 261, 701.
- [6] a) M. Fontecave, S. Ménage, C. Duboc-Toia, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, 1555; b) J. D. Bois, T. J. Mizoguchi, S. J. Lippard, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 443; c) J.-J. Girerd, F. Banse, A. J. Simaan, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 145; d) M. Costas, K. Chen, L. Que, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 517.
- [7] Y. N. Belokon, S. C. Cepas, B. Green, N. S. Ikonomikov, V. N. Khrustalev, V. S. Larichev, M. A. Moscalenik, M. North, C. Orizu, V. I. Tararov, M. Tararov, M. Tasinazzo, G. I. Timofeeva, L. V. Yashkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3968, zit. Lit.
- [8] Z. Duan, M. Schmidt, V. G. Young, Jr., X. Xie, R. E. McCarley, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5302.
- [9] H. Nishino, J. K. Kochi, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 174, 93.
- [10] a) R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 1; b) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1153.
- [11] a) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227; b) P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 855.
- [12] a) L. Que, Jr., Y. Dong, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 190; b) L. Que, Jr., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3933.
- [13] V. Mahadevan, R. J. M. Klein-Gebbink, T. D. P. Stack, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, 4, 228.
- [14] S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Sasakura, M. Akita, Y. Moro-Oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10567.
- [15] K. Shiren, S. Ogo, S. Fujinami, H. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 254.
- [16] S. Itoh, H. Bandoh, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8945.
- [17] B. S. Mandimutsira, J. L. Yamarik, T. C. Brunold, W. Gu, S. P. Cramer, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9194.
- [18] a) K. D. Karlin, A. D. Zuberbühler in *Bioinorganic Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. Reedijk), Marcel Dekker, New York, **1999**, S. 469; b) M.-A. Kopf, K. D. Karlin in Lit. [1], S. 309; c) A. G. Blackman, W. B. Tolman, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 179; d) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 737.
- [19] J. Kim, Y. Dong, E. Larka, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2369.
- [20] S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8865.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] S. Mahapatra, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 130.
- [24] S. Mahapatra, S. Kaderli, A. Llobet, Y.-M. Neuhold, T. Palanché, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., T. A. Kaden, L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6343.
- [25] P. L. Holland, K. R. Rodgers, W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1139.
- [26] 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.
- [27] S. Itoh, M. Taki, H. Nakao, P. L. Holland, W. B. Tolman, L. Que, Jr., S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 398.
- [28] 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.
- [29] B. M. T. Lam, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., J. R. Hagadorn, P. L. Holland, A. Lledós, L. Cucurull-Sánchez, J. J. Novoa, S. Alvarez, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4059.
- [30] H. Hayashi, S. Fujinami, S. Nagatomo, S. Ogo, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2124.
- [31] M. Enomoto, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 874.
- [32] B. F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, *Chem. Commun.* **2000**, 1611.
- [33] V. Mahadevan, M. J. Henson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10249.
- [34] V. Mahadevan, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5583.
- [35] 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.
- [36] M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6203.
- [37] Y. Funahashi, K. Nakaya, S. Hirota, O. Yamauchi, *Chem. Lett.* **2000**, 1172.
- [38] a) N. Wei, N. N. Murthy, Q. Chen, J. Zubietka, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1953; b) K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12079.
- [39] J. Cahoy, P. L. Holland, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2161.
- [40] S. Itoh, H. Nakao, L. M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2890.
- [41] K. D. Karlin, W. B. Tolman, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 117, 215.
- [42] Y. Zang, Y. Dong, L. Que, Jr., K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1169.
- [43] H. Zheng, Y. Zang, Y. Dong, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2226.
- [44] E. J. Larson, P. J. Riggs, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 102.
- [45] B. G. Gafford, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 60.
- [46] Y. Zang, G. Pan, L. Que, Jr., B. G. Fox, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3653.
- [47] H. Furutachi, Y. Ohyama, Y. Tsuchiya, K. Hashimoto, S. Fujinami, A. Uehara, M. Suzuki, Y. Maeda, *Chem. Lett.* **2000**, 1132.
- [48] a) R. A. Leising, B. A. Brennan, L. Que, Jr., B. G. Fox, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3988; b) Y. Dong, H. Fujii, M. P. Hendrich, R. A. Leising, G. Pan, C. R. Randall, E. C. Wilkinson, Y.

- Zang, L. Que, Jr., B. G. Fox, K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2778.
- [49] H.-F. Hsu, Y. Dong, L. Shu, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5230.
- [50] Y. Dong, L. Que, Jr., K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11377.
- [51] Y. Dong, Y. Zang, L. Shu, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., K. Kauffmann, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12683.
- [52] V. L. MacMurdo, H. Zheng, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2254.
- [53] H. Zheng, S. J. Yoo, E. Münck, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3789.
- [54] D. Lee, J. D. Bois, D. Petasis, M. P. Hendrich, C. Krebs, B. H. Huynh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9893.
- [55] Eine delokalisierte gemischtsvalente $S=\%$ -Dieisen(II,II)-Verbindung wurde durch chemische Oxidation einer Dieisen(II,II)-Vorstufe hergestellt; spektroskopischen Analogen zufolge handelt es sich vermutlich um die gleiche Spezies, die in der bei der Oxygenierung erhaltenen grünen Lösung vorliegt: D. Lee, C. Krebs, B. H. Huynh, M. P. Hendrich, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5000.
- [56] D. Lee, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4611.
- [57] D. Lee, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12153.
- [58] 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.
- [59] Es wurde ein (Peroxo)dikupfer(II,II)-Komplex mit einem durch EXAFS-Analyse bestimmten kleinen Cu \cdots Cu-Abstand von 2.84 Å beschrieben: C. He, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1484.
- [60] K. A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. J. Hol, *Proteins* **1994**, *19*, 302.
- [61] a) J. A. Thich, C. C. Ou, D. Powers, B. Vasilou, D. Mastropaoletti, J. A. Potenza, J. H. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1425; b) C. C. Ou, R. A. Lalancette, J. A. Potenza, H. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2053; c) L. Borer, L. Thalken, C. Ceccarelli, M. Glick, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1719; d) S. Ménage, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4293; e) J. A. Bertrand, P. G. Eller, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 927; f) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2444; g) B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3398.
- [62] D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 585.
- [63] a) M. J. Baldwin, T. L. Stemmler, P. J. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11349; b) M. J. Baldwin, V. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11325.
- [64] N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2474.
- [65] R. A. Scott in *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry: Spectroscopy and Magnetism* (Hrsg.: L. Que, Jr.), University Science Books, Sausalito, CA, **2000**, S. 465.
- [66] V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927.
- [67] E. C. Wilkinson, Y. Dong, Y. Zang, H. Fujii, R. Fraczkiewicz, G. Fraczkiewicz, R. S. Czernuszewicz, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 955.
- [68] M. J. Henson, P. Mukherjee, D. E. Root, T. D. P. Stack, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10332.
- [69] P. L. Holland, C. J. Cramer, E. C. Wilkinson, S. Mahapatra, K. R. Rodgers, S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 792.
- [70] J. Sanders-Loehr, W. D. Wheeler, A. K. Shiemke, B. A. Averill, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8084.
- [71] C. E. MacBeth, A. P. Golumbek, V. G. Young, Jr., C. Yang, K. Kuczera, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *Science* **2000**, *289*, 938.
- [72] R. E. Norman, S. Yan, L. Que, Jr., J. Sanders-Loehr, G. Backes, J. Ling, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1554.
- [73] $N_5 = N\text{-}(\text{Hydroxyethyl})\text{-}N,N',N'\text{-tris}(2\text{-benzimidazolylmethyl})\text{-}1,2\text{-diaminoethan}$. P. Gómez-Romero, E. H. Witten, W. M. Reiff, G. Backes, J. Sanders-Loehr, G. B. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9039.
- [74] J. D. Cohen, S. Payne, K. S. Hagen, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2960.
- [75] A. Nanthakumar, M. S. Nasir, K. D. Karlin, N. Ravi, B. H. Huynh, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6564.
- [76] a) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244; b) H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1585; c) S. Hati, D. Datta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1177; d) S. M. Kanowitz, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2086; e) H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5690.
- [77] a) J. L. DuBois, P. Mukherjee, A. M. Collier, J. M. Mayer, E. I. Solomon, B. Hedman, T. D. P. Stack, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8578; b) J. L. DuBois, P. Mukherjee, T. D. P. Stack, B. Hedman, E. I. Solomon, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5775.
- [78] C. J. Cramer, B. A. Smith, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11283.
- [79] a) X.-Y. Liu, A. A. Palacios, J. J. Novoa, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1202; b) M. Flock, K. Pierloot, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 95; c) R. Lind, P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1193.
- [80] E. I. Solomon, F. Tuczak, D. E. Root, C. A. Brown, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 827.
- [81] C. A. Brown, G. J. Remar, R. L. Musselman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 688.
- [82] R. E. Norman, R. C. Holz, S. Ménage, C. J. O'Connor, J. H. Zhang, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4629.
- [83] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1625.
- [84] a) B. E. Sturgeon, D. Burdi, S. Chen, B.-H. Huynh, D. E. Edmondson, J. Stubbe, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7551; b) A. M. Valentine, P. Tavares, A. S. Pereira, R. Davydov, C. Krebs, B. M. Hoffman, D. E. Edmonson, B. H. Huynh, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2190.
- [85] A. Ghosh, J. Almlöf, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 770.
- [86] D. M. Proserpio, R. Hoffmann, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4374.
- [87] a) P. E. M. Siegbahn, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 27; b) K. Yoshizawa, T. Ohta, T. Yamabe, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12311.
- [88] a) T. Ookubo, H. Sugimoto, T. Nagayama, H. Masuda, T. Sata, K. Tanaka, Y. Maeda, H. Okawa, Y. Hayashi, A. Uehara, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 701; b) Y. Dong, S. Yan, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 674; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 618; c) K. Kim, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4914.
- [89] H.-F. Hsu, H. Zheng, L. Que, Jr., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [90] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11575.
- [91] A. Kohen, J. P. Klinman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 397.
- [92] J. C. Nesheim, J. D. Lipscomb, *Biochemistry* **1996**, *35*, 10240.
- [93] Der Wert $\rho = -0.4$ unterscheidet sich von dem ursprünglich in Lit. [90] veröffentlichten Wert ($\rho = -0.8$) und sollte anstatt dessen verwendet werden. Der letztere Wert ist falsch, da er aus der Steigung der Geraden abgeleitet wurde, die an eine Auftragung von $\ln k$ gegen σ^+ angepasst wurde; den korrekten Wert erhält man durch eine Auftragung von $\lg k$ gegen σ^+ (unter Verwendung der korrekt veröffentlichten Geschwindigkeitskonstanten). Die Verwendung des korrekten ρ -Wertes wirkt sich nicht verändernd auf die Diskussion oder die in Lit. [90] gezogenen Schlüsse aus.
- [94] a) G. A. Russell in *Free Radicals, Vol. I* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, **1973**, S. 275; b) A. D. N. Vaz, M. J. Coon, *Biochemistry* **1994**, *33*, 6442; c) P. Inchley, J. R. L. Smith, R. J. Lower, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 669.
- [95] a) M. Newcomb, P. H. Toy, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 449; b) A. M. Valentine, M. LeTadic-Biadatti, P. H. Toy, M. Newcomb, S. J. Lippard, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 10771; c) F. Ogliaro, N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, S. P. de Visser, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8977.
- [96] C. J. Cramer, Y. Pak, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 477.
- [97] a) I. Blain, P. Bruno, M. Giorgi, E. Lojou, D. Lexa, M. Réglier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1297; b) I. Blain, M. Giorgi, I. D. Riggi, M. Réglier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 393; c) I. Blain, M. Giorgi, I. D. Riggi, M. Réglier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 205.
- [98] L. M. Berreau, S. Mahapatra, J. A. Halfen, R. P. Houser, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 180; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 207.

- [99] C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, *FEBS Lett.* **1998**, *436*, 293.
- [100] S. Itoh, H. Kumei, M. Taki, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6708.
- [101] E. Pidcock, H. V. Obias, C. X. Zhang, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7841.
- [102] C. Kim, Y. Dong, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3635.
- [103] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1591.
- [104] a) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordlund, *Nature* **1993**, *366*, 537; b) A. C. Rosenzweig, P. Nordlund, P. M. Takahara, C. A. Frederick, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 409; c) N. Elango, R. Radhakrishnan, W. A. Froiland, B. J. Wallar, C. A. Earhart, J. D. Lipscomb, D. H. Ohlendorf, *Protein Sci.* **1997**, *6*, 556; d) A. C. Rosenzweig, H. Brandstetter, D. A. Whittington, P. Nordlund, S. J. Lippard, C. A. Frederick, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **1997**, *29*, 141; e) D. A. Whittington, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 827; f) D. A. Whittington, M. H. Sazinsky, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1794.
- [105] a) B. F. Gherman, B. D. Dunietz, D. A. Whittington, S. J. Lippard, R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3836; b) B. D. Dunietz, M. D. Beachy, Y. Cao, D. A. Whittington, S. J. Lippard, R. A. Friesner, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2828; c) P. E. M. Siegbahn, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2880; d) H. Basch, K. Mogi, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7249.
- [106] N. Ravi, J. M. Bollinger, Jr., B. H. Huynh, D. E. Edmondson, J. Stubbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8007.
- [107] B. E. Sturgeon, D. Burdi, S. Chen, B.-H. Huynh, D. E. Edmondson, J. Stubbe, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7551.
- [108] P. J. Riggs-Gelasco, L. Shu, S. Chen, D. Burdi, B. H. Huynh, L. Que, Jr., J. Stubbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 849.
- [109] D. Burdi, J. P. Willems, P. J. Riggs-Gelasco, W. E. Antholine, J. Stubbe, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12910.
- [110] S. Itoh, H. Bandoh, M. Nakagawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, K. D. Karlin, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11168.
- [111] S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Sasakura, H. Komatsuzaki, Y. Morooka, M. Akita, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5012.
- [112] M. Taki, S. Itoh, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 998.
- [113] P. E. M. Siegbahn, M. Wirstam, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11819.
- [114] D. J. E. Spencer, N. W. Abolella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, im Druck.
- [115] M. Costas, J.-U. Rohde, A. Stubna, R. Y. N. Ho, L. Quaroni, E. Münck, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12931.