

## Spektroskopischer und theoretischer Nachweis eines beständigen End-on-Kupfersuperoxo-komplexes\*\*

Markus Schatz, Volker Raab, Simon P. Foxon, Georg Brehm, Siegfried Schneider, Markus Reiher, Max C. Holthausen,\* Jörg Sundermeyer\* und Siegfried Schindler\*

Zum besseren Verständnis der Aktivierung von Disauerstoff durch Metallzentren in biologischen und industriellen katalytischen Systemen werden Reaktionen von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplexen mit  $\text{O}_2$  intensiv untersucht.<sup>[1,2]</sup> Als reaktive Spezies werden zweikernige 2:1-Cu/ $\text{O}_2$ -Addukte postuliert, und sowohl Side-on-verbrückte  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo- als auch Bis( $\mu\text{-oxo}$ )dikupferkomplexe konnten kristallographisch charakterisiert werden.<sup>[3]</sup> Mithilfe von Stopped-Flow- und/oder Resonanz-Raman-Techniken konnte ein labiles 1:1-Cu/ $\text{O}_2$ -Addukt als Vorstufe zweikerniger Komplexe nachgewiesen werden.<sup>[2,4-7]</sup> Dieser Befund ist besonders interessant, da die Existenz solcher Spezies in sauerstoffaktivierenden Kupferenzymen mit einkernigen aktiven Zentren (etwa Dopamin- $\beta$ -monooxygenase, Peptidylglycin- $\alpha$ -amidierende Monooxygenase/Peptidylglycin- $\alpha$ -hydroxylierende Monooxygenase (PHM/PAM) oder Galactoseoxidase) postuliert wird.<sup>[8]</sup> Bislang erwiesen sich aber nur zwei 1:1-Cu/ $\text{O}_2$ -Addukte mit zwei- und dreizähligen Liganden als hinreichend stabil für eine Strukturcharakterisierung: Beide wurden als Side-on( $\eta^2$ )-Superoxokomplexe identifiziert (zur andauernden Debatte über die korrekte formale Beschreibung von Side-on-Disau-

[\*] Dr. V. Raab, Dr. M. C. Holthausen, Prof. Dr. J. Sundermeyer  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-28-25566  
E-mail: max.holthausen@chemie.uni-marburg.de  
jsu@chemie.uni-marburg.de

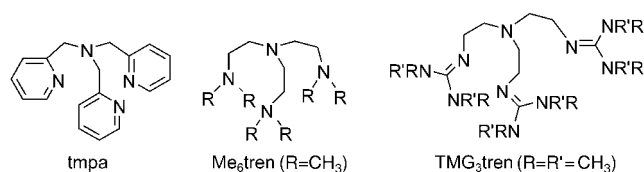
Dr. M. Schatz, Dr. S. P. Foxon, Prof. Dr. S. Schindler  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Justus-Liebig-Universität Gießen  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)  
Fax: (+49) 641-993-4149  
E-mail: siegfried.schindler@anorg.chemie.uni-giessen.de

Dr. G. Brehm, Prof. Dr. S. Schneider  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Priv.-Doz. Dr. M. Reiher  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn  
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)

[\*\*] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (Schwerpunktprogramm 1118). M.C.H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Habilitationsstipendium, und S.P.F. dankt dem DAAD für ein Stipendium. Wir danken Markus Weitzer und Prof. Rudi van Eldik (Universität Erlangen-Nürnberg) für ihre Unterstützung.

erstoffkomplexen siehe Lit. [15,17]).<sup>[9,10]</sup> Ein früherer Bericht über die Molekülstruktur einer End-on( $\eta^1$ )-Superoxoverbindung auf der Grundlage eines modifizierten tmpa-Liganden<sup>[11]</sup> (tmpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin) wurde später revidiert und die Verbindung als Cu<sup>II</sup>-Hydroxokomplex identifiziert.<sup>[12]</sup> Die Kristallstrukturanalyse eines Komplexes mit einem eng verwandten Ligandensystem ergab eine durch intramolekulare H-Brückenbindungen stabilisierte End-on-Hydroperoxospezies.<sup>[13]</sup> Hinweise auf End-on-Superoxokoordinationsmodi basieren im Wesentlichen auf einer Kombination aus UV/Vis-, FT-IR- und Resonanz-Raman-Messungen.<sup>[4,14,15]</sup> Bis heute wurde aber weder über Kristallstrukturanalysen noch über detaillierte theoretische Berechnungen von End-on-Cu<sup>II</sup>-Superoxokomplexen berichtet.<sup>[16]</sup>

Cu<sup>I</sup>-Komplexe mit vierzähligen Tripodliganden wie tmpa (Schema 1) reagieren mit Disauerstoff zu End-on-*trans*- $\mu$ -1,2-



**Schema 1.** Vierzählige Tripodliganden. TMG = Tetramethylguanidin, tren = Tris(aminoethyl)amin.

Peroxodikupferkomplexen; dies spricht für die intermediäre Bildung eines 1:1-Cu/O<sub>2</sub>-Addukts mit end on ( $\eta^1$ ) koordiniertem Superoxid.<sup>[4,7]</sup> Diese Annahme wird durch die trigonal-bipyramidale Struktur aller bekannten tripodalen Cu<sup>II</sup>-Komplexe mit anderen Liganden (Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O etc.) gestützt.<sup>[18–20]</sup> Eine oktaedrische Koordination oder der Austausch eines Ligandenarms wären notwendige Voraussetzungen für einen Side-on-Superoxidkoordinationsmodus bei diesem Ligandensystem – beides wurde nicht beobachtet.

Tieftemperatur-Stopped-Flow-Untersuchungen zufolge ist das 1:1-Cu/O<sub>2</sub>-Addukt mit dem Liganden Me<sub>6</sub>tren erheblich stabiler als das entsprechende tmpa-Analogon. Dies ermöglichte zum ersten Mal Resonanz-Raman-Messungen an einem solchen Komplex ([Cu(Me<sub>6</sub>tren)O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>:  $\tilde{\nu}({}^{16}\text{O}-{}^{16}\text{O}) = 1122 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[4]</sup> Die Bildung zweikerniger Peroxokomplexe ist wahrscheinlich wegen des höheren sterischen Anspruchs vierzähliger Tripodliganden gehindert. Jedoch konnten weder in dieser noch in anderen Untersuchungen die spektroskopischen Eigenschaften der transienten Superoxospezies mit einem bestimmten Koordinationsmodus (end on oder side on) korreliert werden.<sup>[6,19,21]</sup>

Hier präsentieren wir die Ergebnisse einer kombinierten experimentellen und theoretischen Untersuchung, welche die Zuordnung der spektroskopischen Eigenschaften des Superoxoliganden zum End-on-Koordinationsmodus ermöglichen. Superbasische Liganden mit starkem N-Donorcharakter wie Peralkylguanidinderivate sollten eine [Cu(O<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>-Spezies besser stabilisieren als die bisher verwendeten mehrzähligen Amin- oder Azaarenliganden. Der kürzlich von uns synthetisierte Ligand Tris(tetramethylguanidino)-tren (TMG<sub>3</sub>tren,<sup>[22]</sup> siehe Schema 1) sollte zudem durch seinen hohen sterischen Anspruch die nachfolgende Bildung von

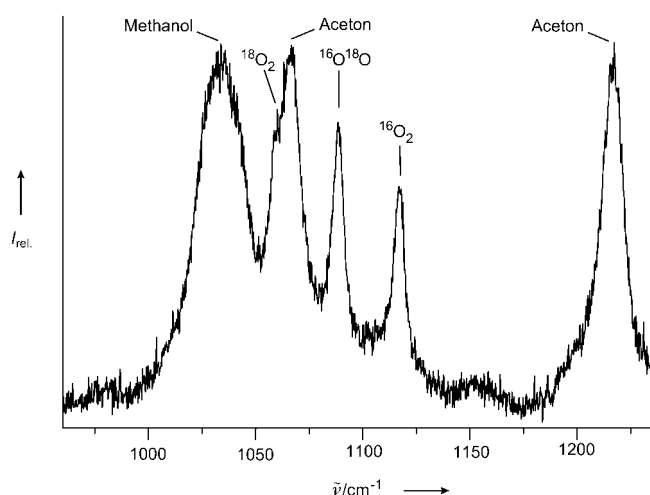
zweikernigen Peroxo- oder Bis( $\mu$ -oxo)spezies verhindern. Tatsächlich bildet sich bei tiefer Temperatur durch die Reaktion des trigonal-pyramidalen [Cu(TMGG<sub>3</sub>tren)]<sup>+</sup>-Ions<sup>[20]</sup> mit O<sub>2</sub> ausschließlich ein tiefgrünes, relativ stabiles 1:1-Cu/O<sub>2</sub>-Addukt. Bei Stopped-Flow-Untersuchungen in Aceton oder Propionitril wurde nach kurzer Zeit die Bildung von Absorptionsbanden bei 442 und 690 nm beobachtet; die Bildung eines 2:1-Cu/O<sub>2</sub>-Addukts fand nicht statt. Die Reaktion erwies sich als vollständig reversibel: Durch Aufwärmen der Lösung in einer geschlossenen Küvette wurde der Cu<sup>I</sup>-Komplex unter Freisetzung von O<sub>2</sub> zurückgebildet; Abkühlen der Probe führte wieder zur Bildung der Superoxospezies. Der Reaktionsverlauf lässt sich leicht UV/Vis- oder Resonanz-Raman-spektroskopisch verfolgen (siehe unten). Wir konnten den Aufwärm/Abkühl-Zyklus mehrmals ohne nachweisbare Zersetzung wiederholen. Komplexe mit anderen tren-Liganden wurden dagegen beim Erwärmen auf Raumtemperatur irreversibel oxidiert.<sup>[21]</sup> Die Stabilität des Superoxokomplexes sollte seine Isolierung in kristalliner Form prinzipiell ermöglichen; bisher ist dies jedoch nicht gelungen.

Resonanz-Raman-Spektren von [Cu(TMGG<sub>3</sub>tren)O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> in Aceton bei –70°C weisen eine isotonenabhängige Bande bei  $\tilde{\nu}({}^{16}\text{O}-{}^{16}\text{O}) = 1117 \text{ cm}^{-1}$  auf (exp. in Tabelle 1,  $\tilde{\nu}({}^{18}\text{O}-{}^{18}\text{O}) = 1059 \text{ cm}^{-1}$ ), analog zu den Daten für [Cu(Me<sub>6</sub>tren)O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $\tilde{\nu}({}^{16}\text{O}-{}^{16}\text{O}) = 1122 \text{ cm}^{-1}$ ) und [Cu(Bz<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>tren)O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $\tilde{\nu}({}^{16}\text{O}-{}^{16}\text{O}) = 1120$ ,  $\tilde{\nu}({}^{18}\text{O}-{}^{18}\text{O}) = 1059 \text{ cm}^{-1}$ ; Bz = Benzyl).<sup>[4,6]</sup> Im Einklang mit den bereits erwähnten UV/Vis-Messungen verschwindet diese Bande beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur, beim Abkühlen entsteht sie erneut. Eine Mischung von <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub> und <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O führt nur zu einer einzigen weiteren Bande bei 1089 cm<sup>-1</sup>, ein Hinweis auf einen Side-on-Superoxokomplex (Abbildung 1): Für eine End-on( $\eta^1$ )-Koordination des Superoxids wären zwei zusätzliche Banden zu erwarten, da ein <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O-Ligand am Metallzentrum in zwei unterschiedlichen Orientierungen vorliegen kann.<sup>[5,14,23]</sup>

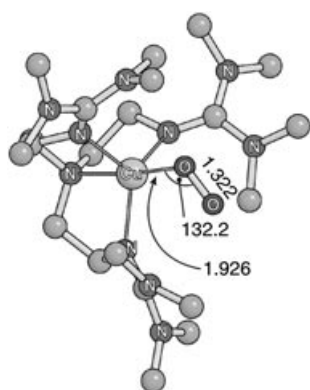
**Tabelle 1:** Berechnete (BP86/RI/TZVP) und experimentelle Wellenzahlen für die O-O-Streckschwingungsmoden in cm<sup>-1</sup>.

Komplex	<sup>16</sup> O- <sup>16</sup> O	<sup>18</sup> O- <sup>18</sup> O	[Cu]- <sup>18</sup> O- <sup>16</sup> O	[Cu]- <sup>16</sup> O- <sup>18</sup> O
1	1111.3	1054.2	1083.1	1082.9
2	1032.6	974.2	1003.7	1004.0
exp.	1117	1059	1089	

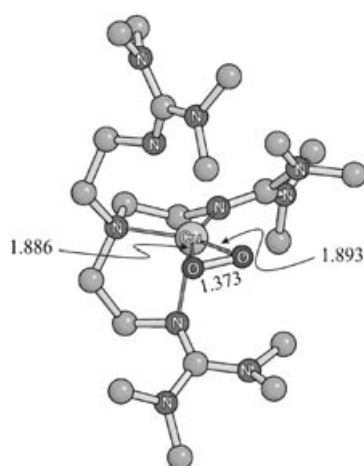
Als alternative Methode zur Strukturaufklärung führten wir DFT-Rechnungen durch.<sup>[24]</sup> Zunächst konnten wir das Isomer **1** identifizieren, das eine vierzählige N-Koordination und einen end on gebundenen Disauerstoffliganden aufweist (Abbildung 2). Versuche zur Lokalisierung eines Side-on-Isomers führten zunächst wieder zurück zu **1**. Andere Veränderungen der Startstruktur führten in freien Strukturoptimierungen zur Ablösung eines Ligandenarms und damit zu einem zweiten Isomer (**2**, Abbildung 3). **2** weist eine dreizählige N-Koordination und einen Side-on-Bindungsmodus des Disauerstoffliganden auf.<sup>[25]</sup> Beide Isomere wurden durch Analyse der Hesse-Matrizen als Minima identifiziert, wobei **1** um 29.4 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler ist als **2**.



**Abbildung 1.** Resonanz-Raman-Spektrum von  $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})\text{O}_2]^+$  in Aceton mit einer Mischung von  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$  und  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  bei  $-70^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 2.** Energieminimierte Struktur des End-on-Komplexes **1** (BP86/RI/TZVP, Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen, Bindungslängen und -winkel in Å und Grad).



**Abbildung 3.** Energieminimierte Struktur des Side-on-Komplexes **2** (BP86/RI/TZVP, Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen, Bindungslängen und -winkel in Å und Grad).

Mithilfe der berechneten harmonischen Frequenzen für **1** und **2** können die beobachteten Raman-Signaturen eindeutig zugeordnet werden: Die berechneten und experimentellen Streckschwingungsfrequenzen stimmen im Falle von **1** sehr gut überein, wohingegen sich für **2** eine Differenz von  $\Delta\tilde{\nu} = 80\text{ cm}^{-1}$  ergibt. Dies weist **1** als das tatsächlich entstandene Isomer aus.<sup>[26]</sup> Zunächst überraschend ist die überaus geringe berechnete Bandenaufspaltung durch die zwei unterschiedlichen Orientierungen des isotopengemischten Disauerstoffliganden ( $\tilde{\nu}([\text{Cu}]^{18}\text{O}-^{16}\text{O}) = 1083.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}([\text{Cu}]^{16}\text{O}-^{18}\text{O}) = 1082.9\text{ cm}^{-1}$ ). Jedoch liefert sie eine einleuchtende Erklärung für den scheinbaren Widerspruch zwischen dem theoretischen Befund, dass das End-on-Superoxid  $29.4\text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist als das Side-on-Isomer, und dem Fehlen der isoto-penabhängigen Bandenaufspaltung im Resonanz-Raman-Experiment. Die berechneten Frequenzen für **2** stimmen zudem hervorragend mit den von Solomon und Mitarbeitern beschriebenen experimentellen Daten für einen gut charakterisierten Side-on-Komplex überein ( $\tilde{\nu}(^{16}\text{O}-^{16}\text{O}) = 1043\text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}(^{18}\text{O}-^{18}\text{O}) = 984\text{ cm}^{-1}$ ); dieser Komplex weist auch ein völlig anderes UV/Vis-Spektrum als das von **1** auf.<sup>[15]</sup>

Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern erstmals einen eindeutigen Nachweis für die leichte, reversible Bildung eines End-on-Kupfersuperoxokomplexes (**1**) bei tiefer Temperatur. Die spektroskopischen Ähnlichkeiten sprechen zudem dafür, dass die 1:1-Cu/O<sub>2</sub>-Addukte mit ähnlichen vierzähligen Tripodliganden (wie tmpa, Me<sub>6</sub>tren, Bz<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>tren oder anderen symmetrischen tren-Derivaten) vom End-on-Typ sind. Wegen der fehlenden Isotopenmuster in Resonanz-Raman-Untersuchungen haben Tolman und Mitarbeiter vor kurzem die Existenz von End-on-Superoxospezies in Komplexen mit vierzähligen tripodalen Liganden angezweifelt.<sup>[5]</sup> Unsere Ergebnisse belegen dagegen, dass das Fehlen von Isotopenaufspaltungen bei Verwendung von Gasmischungen aus  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$  und  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  in Resonanz-Raman-Untersuchungen nicht hinreichend für die eindeutige Zuordnung des Koordinationsmodus von Komplexen dieser Art ist.<sup>[35]</sup> Tatsächlich scheinen Strukturcharakterisierungen und/oder detaillierte quantenchemische Rechnungen zur definitiven Zuordnung der O<sub>2</sub>-Koordinationsmodi in einkernigen Kupferkomplexen unverzichtbar zu sein.

### Experimentelles

Die Synthese von  $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})]\text{ClO}_4$  wurde bereits beschrieben.<sup>[20]</sup> Die Probenbehandlung und die Tieftemperatur-Stopped-Flow-Messungen wurden nach bekannten Methoden durchgeführt.<sup>[4]</sup> Resonanz-Raman-Spektren wurden mithilfe eines Ti:Saphir-Lasers (Eigenbau) erhalten, der durch einen Argonionenlaser gepumpt wurde. Die Spektrallinienbreite des Lasersystems ist kleiner als eine Wellenzahl. Das Detektionssystem wurde mit einem Glas-Dewar-Gefäß kombiniert, in dem die Substanzlösungen bei Verwendung einer Mischung aus flüssigem Stickstoff und Methanol in speziellen Küvetten auf  $-90^\circ\text{C}$  gekühlt werden konnten. Als Spektrograph wurde ein Jobin-Yvon-Doppelmonochromator (Modell 1402) mit einem stickstoffgekühlten CCD (Jobin-Yvon 2000  $\times$  800) eingesetzt. Der Eintrittspalt wurde für eine optimale theoretische Auflösung von  $0.5\text{ cm}^{-1}$  auf  $20\text{ }\mu\text{m}$  eingestellt. Die Substanzlösungen wurden in einer Rückstreuanordnung durch die Kühlflüssigkeit hindurch beleuchtet. Die Laserleistung auf der Probe betrug ungefähr 250 mW, die Spektren wurden als Mittel aus 25 Scans erhalten (Belichtungszeit

jeweils 15 s). Die Bandenpositionen und die Bandenbreite wurden bestimmt (data max von Galactic Industries Corp.). Die Spektrenskala wurde mit den Bandenpositionen des internen Acetonstandards rekali­briert.

Eingegangen am 27. Februar 2004,  
veränderte Fassung am 17. Mai 2004 [Z54125]

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen ·  
Disauerstoffliganden · Kupfer · Raman-Spektroskopie ·  
Tripodliganden

- [1] a) K. D. Karlin, A. D. Zuberbühler in *Bioinorganic Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. Reedijk, E. Bouwman), Dekker, New York, **1999**, S. 469–534; b) S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 11, 2311–2326; c) A. G. Blackman, W. B. Tolman in *Structure & Bonding 97: Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations* (Hrsg.: B. Meunier), Springer, Berlin, **2000**, S. 179–211; d) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4702–4724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4570–4590.
- [2] a) E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1047–1076; b) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1013–1045.
- [3] L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1160–1185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1114–1137.
- [4] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hörmann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1800–1806.
- [5] B. A. Jazdzewski, A. M. Reynolds, P. L. Holland, V. G. Young, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2003**, 8, 1432–1437.
- [6] K. Komiyama, H. Furutachi, S. Nagatomo, A. Hashimoto, H. Hayashi, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 59–72.
- [7] K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9506–9514.
- [8] a) J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2541–2561; b) J. W. Whittaker, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2347–2363; c) S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, 304, 864–867.
- [9] K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12079–12080.
- [10] a) N. W. Aboelella, E. A. Lewis, A. M. Reynolds, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10660–10661; b) D. J. E. Spencer, N. W. Aboelella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2108–2109.
- [11] M. Harata, K. Jitsukawa, H. Masuda, H. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10817–10818.
- [12] L. M. Berreau, S. Mahapatra, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6339–6342.
- [13] A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 798–799.
- [14] P. Chaudhuri, M. Hess, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1165–1168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1095–1098.
- [15] P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 466–474.
- [16] Für qualitative theoretische Ergebnisse siehe: A. Bérces, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 1077–1086.
- [17] a) C. J. Cramer, W. B. Tolman, K. H. Theopold, A. L. Rheingold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 3635–3640; b) D. A. Pantazis, J. W. McGrady, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7734–7736.
- [18] a) S. C. Lee, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11789–11798; b) M. J. Scott, S. C. Lee, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4651–4662; c) M. Becker, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3124–3129.
- [19] M. Schatz, M. Becker, O. Walter, G. Liehr, S. Schindler, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 173–179.
- [20] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6964–6971.
- [21] S. Schindler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [23] K. Nakamoto, in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1997**, S. 97–101.
- [24] Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Programm Turbomole<sup>[27]</sup> durchgeführt, wobei das BP86-Funktional<sup>[28]</sup> in Kombination mit der TZVP-Allektronenbasis von Ahlrichs und Mitarbeitern<sup>[29]</sup> unter Verwendung der Resolution-of-Identity (RI)-Methode<sup>[30]</sup> verwendet wurde. Alle Rechnungen wurden im Rahmen des eingeschränkten Kohn-Sham-Formalismus durchgeführt. Zur numerischen Ermittlung von Schwingungsfrequenzen aus analytischen Gradienten wurde das Programmpaket SNF<sup>[31]</sup> verwendet. Startstrukturen für DFT-Rechnungen wurden in semiempirischen PM3(TM)-Rechnungen mithilfe des Programms Spartan generiert, das auch für Konformationsraumuntersuchungen eingesetzt wurde.<sup>[32]</sup>
- [25] Konformationsraumanalysen auf PM3(TM)-Niveau<sup>[32]</sup> ergaben verschiedene isoenergetische Strukturen. Reoptimierungen der Geometrien ausgewählter energetisch niedrig liegender Konformere auf DFT-Niveau führten zu **2** als stabilstem Konformer. Eine vollständige Abdeckung des Konformationsraums auf diesem theoretischen Niveau liegt allerdings außerhalb der Möglichkeiten der gegenwärtigen Untersuchung.
- [26] Das BP86-Funktional ist ein verlässliches Verfahren zur Untersuchung von Strukturparametern und Schwingungsfrequenzen von Übergangsmetallverbindungen.<sup>[33,34]</sup> Eine anharmonische Berechnung der hier vorgestellten großen Komplexe liegt außerhalb unserer Möglichkeiten, jedoch stimmen auch berechnete harmonische Frequenzen auf BP86-Niveau ohne weitere Skalierungen im Allgemeinen ausgezeichnet mit experimentellen Fundamentalfrequenzen überein.<sup>[33]</sup> Siehe auch: a) M. Reiher, J. Neugebauer, B. A. Hess, *Z. Phys. Chem. (München Ger.)* **2003**, 217, 91–103; b) J. Neugebauer, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 7215–7225; c) G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 12024–12034; d) M. Reiher, G. Brehm, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 734–742.
- [27] a) R. Ahlrichs, M. Bär, H. P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattaneck, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, K. Tsereteli, B. Unterreiner, M. v. Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, *Turbomole – Program System for ab initio Electronic Structure Calculations, Version 5.6*, Universität Karlsruhe, **2002**; b) R. Ahlrichs in *Encyclopedia Computational Chemistry* (Hrsg.: P. v. R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1998**, S. 3123–3129; c) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [28] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) J. B. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [29] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [30] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–289; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124; c) R. A. Kendall, H. A. Früchtl, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 158–163.

- [31] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* **2002**, 23, 895–910.
- [32] Spartan Pro, Wavefunction, Inc., **2000**.
- [33] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [34] M. Reiher, O. Salomon, D. Sellmann, B. A. Hess, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5195–5202.
- [35] Ein Gutachter hat das Fehlen von Resonanz-Raman-Daten für den Bereich der Cu-O-Metall-Ligand-Streckschwingungen in unserem Bericht angemerkt – diese Banden sollten ebenfalls signifikante isotonenabhängige Bandenaufspaltungen aufweisen. Wir konnten zwar bislang noch keine experimentellen Daten für diesen Bereich des Spektrums erhalten, in den Rechnungen findet man jedoch nach Isotopensubstitution folgende  $\tilde{\nu}(\text{Cu-O})$ -Moden: **1**:  $[\text{M}]^{-16}\text{O}_2$ :  $437.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{M}]^{-18}\text{O}^{16}\text{O}$ :  $420.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{M}]^{-16}\text{O}^{18}\text{O}$ :  $436.7\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{M}]^{-18}\text{O}_2$ :  $419.7\text{ cm}^{-1}$ , **2**:  $[\text{M}]^{-16}\text{O}_2$ :  $463.5\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische Cu-O<sub>2</sub>-Streckschwingung, as),  $471.4\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung, s),  $[\text{M}]^{-18}\text{O}^{16}\text{O}$ :  $457.3\text{ cm}^{-1}$  (as),  $468.9\text{ cm}^{-1}$  (s),  $[\text{M}]^{-16}\text{O}^{18}\text{O}$ :  $451.1\text{ cm}^{-1}$  (as),  $468.6\text{ cm}^{-1}$  (s),  $[\text{M}]^{-18}\text{O}_2$ :  $448.6\text{ cm}^{-1}$  (as),  $463.8\text{ cm}^{-1}$  (s). Mit  $15.8\text{ cm}^{-1}$  finden wir für die berechneten Schwingungen also tatsächlich eine signifikante Aufspaltung in der Cu-O-Region des End-on-Komplexes **1**, die im Rahmen der experimentellen Auflösung auch detektierbar sein sollte. Allerdings fallen die Streckschwingungsmoden von reinem  $^{16}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  mit den Moden für die gemischten Isotopomere zusammen, sodass auch diese Aufspaltung vermutlich nicht als eindeutige Signatur für End-on-Komplexe verwendet werden kann.