

Einleitung

Der Einsatz von Übergangsmetallen in der Koordinationschemie zur gezielten Bildung komplexer Strukturen entwickelt sich zu einer der am meisten angewandten Synthesestrategien für das Zusammenfügen von molekularen Bausteinen zu supramolekularen Verbänden.^[1] In der Natur geschieht der Aufbau von Makromolekülen durch eine Vielzahl relativ schwacher Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen Baugruppen: H-Brücken, Van-der-Waals-Kräfte, Coulomb- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.^[1,2] In supramolekularen Verbänden sind schwache Wechselwirkungen aus zwei Gründen wichtig:^[1,2]

- Sie verleihen einen hohen Grad an Flexibilität.
- Sie ermöglichen eine höhere Spezifität, indem Prozesse so abgestimmt werden, dass sich die thermodynamisch günstigste Struktur bildet.

Die Metall-Ligand-Wechselwirkung gehört ebenfalls zu den schwachen Wechselwirkungen und bildet den Grundstein der supramolekularen Koordinationschemie.^[1,3]

Das große Interesse in der jüngeren Vergangenheit an diesen komplexen Systemen beruht auf der Vielzahl der potentiellen Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie (Erkennung und selektive Umwandlung von molekularer Information), Biologie (Übertragung der molekularen Mechanismen auf medizinisch relevante Fragestellungen) sowie der Materialwissenschaften (Aufbau makroskopischer Architekturen und molekularer Geräte).^[1]

Biologische Aspekte^[4]

Metallionen nehmen eine Schlüsselposition in zahlreichen biologisch aktiven Systemen ein. Eine Vielzahl der bekannten Proteine enthält Metallionen. Diese spielen für die unterschiedlichen biochemischen Funktionen eine zentrale Rolle und tragen darüberhinaus entscheidend zum supramolekularen Aufbau der Proteine bei. Die aktiven Zentren der Metalloproteine enthalten

in der Regel ein oder mehrere Übergangsmetallionen, die über stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltige Liganden koordiniert sind. An den aktiven Zentren der Proteine finden hochspezifische Reaktionen unter milden physiologischen Bedingungen statt. Einblick in das Funktionsprinzip und die Reaktionsmechanismen der Metalloproteine kann die Aufklärung der Struktur der aktiven Zentren geben.^[4]

Informationen über Struktur und Reaktivität können prinzipiell anhand diverser biochemischer und spektroskopischer Methoden erhalten werden. Jedoch sind die mit den bereits etablierten Methoden erhaltenen Daten aufgrund der Komplexität der untersuchten Systeme oft unvollständig oder unverständlich.

Vor diesem Hintergrund sind synthetische molekulare Modellsubstanzen, die die charakteristischen Merkmale dieser metallhaltigen Biopolymere aufweisen und als molekulare Ausschnitt aus komplexen biologisch aktiven Systemen verstanden werden können, von großem Interesse. Diese Modellsubstanzen sollten über einen molekularen Aufbau verfügen, der die Eigenschaften und Funktionen der Biopolymere auf einfachem Niveau widerspiegelt, und es erlaubt, die geometrische Struktur mit geeigneten Methoden zu bestimmen.

Materialwissenschaftliche Aspekte^[3,5-10]

Der Einbau von Übergangsmetallzentren in Polymerketten eröffnet ein beachtliches Potential für die Herstellung verarbeitbarer Materialien mit Eigenschaften, die sich erheblich von denen konventioneller Polymere unterscheiden. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen und -geometrien der Übergangsmetalle ermöglichen die Synthese von Polymeren mit ungewöhnlichen Konformationen sowie mechanischen und morphologischen Eigenschaften. Übergangsmetallbasierte Polymere kommen auch als leicht erhältliche, thermisch oder photochemisch verarbeitbare Vorstufen metallhaltiger keramischer Filme, Fasern und Beschichtungen mit hoher Stabilität

sowie nützlichen physikalischen Eigenschaften in Frage. Die kettensteifen metallhaltigen Polymere, die aus π -konjugierten Butadiin- bzw. Phenyl-ethinylen-Bausteinen bestehen, zeigen z. B. interessante photoaktive und redox-chemische Eigenschaften.^[3,8] Die stäbchenartigen Bausteine werden mit Oligopyridin-Gruppen, die in der Koordinationschemie als mehrzählige Liganden verwendet werden, an beiden Enden modifiziert. Geeignete Übergangsmetallionen verbinden dann durch Komplexbildung mit mindestens zwei Oligopyridin-Einheiten, die zu unterschiedlicher Bausteinen gehören, diese zu einer polymeren Struktur. In diesem Polymer liegen aufgrund des bekannten Koordinationsverhaltens des Metallions und der linearen Struktur der Liganden definierte Geometrien am Metallzentrum und definierte Abstände zwischen den Metallzentren vor. Für diese „molekularen Drähte“ bestehen potentielle Anwendung in der molekularen Elektronik und Informationsspeicherung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen derartige kettensteife, terpyridinhaltige Koordinationsverbindungen synthetisiert sowie die elektronische und geometrische Struktur dieser Verbindungen mit der Elektron-Paramagnetischen-Resonanz-Spektroskopie untersucht werden. Als paramagnetisches Zentrum wird das Kupfer(II)ion gewählt, das im Vergleich zu anderen paramagnetischen Übergangsmetallionen EPR-Spektren liefert, die einfach zu interpretieren sind. Außerdem geht Kupfer(II) die gewünschte sechsfache Koordination mit den dreizähligen 2,2':6',2''-Terpyridingruppen ein und ist damit koordinativ abgesättigt. Die Länge der synthetisierten starren Bausteine muß so eingestellt werden, dass mit geeigneten EPR-Techniken die abstandsabhängige Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Zentren beobachtet werden kann.

In der EPR-Spektroskopie sind zur Strukturuntersuchung von biologisch aktiven Systemen Metalloproteinen, an deren Seitenketten Spin-Label angebunden sind, besonders geeignet.^[11,12] Auf diese Weise stört die

radikalische Markierung die biologischen Eigenschaften des untersuchten Systems kaum. Als wohldefiniertes Modellsystem soll hier ein Spin-gelabelter Kupfer(II)komplex mit stäbchenartigen Liganden synthetisiert und seine geometrische und elektronische Struktur charakterisiert werden.

EPR-Spektroskopie^[13,14]

Magnetresonanz-Techniken wie NMR- und EPR-Spektroskopie ergänzen die Streumethoden bei der Strukturaufklärung von amorphen Verbindungen. Mit diesen Methoden kann die lokale Umgebung in der Nähe von Spins untersucht werden. Sie ermöglichen die Betrachtung der Strukturausschnitte, die die Eigenschaften und Funktion der Verbindung charakterisieren. Die EPR-Spektroskopie bietet dabei den Vorteil, dass paramagnetische Zentren selten sind (hohe Selektivität) und der Elektronenspin ein großes magnetisches Moment besitzt (hohe Empfindlichkeit). Komplexe Systeme, die paramagnetische Zentren enthalten, werden deshalb bevorzugt mittels EPR-Spektroskopie untersucht.

In der vorliegenden Arbeit soll das Vier-Puls-DEER-Experiment zur Abstandsmessung von dipolar koppelnden paramagnetischen Zentren im Nanometerbereich verwendet werden. Dieses Experiment erlaubt die direkte Beobachtung von dipolare Kopplung, die die relevante Abstandsinformation enthält.

Desweiteren soll die geometrische und elektronische Struktur am koordinierten Kupfer(II)ionen insbesondere im Hochfeld (W-Band), das eine detaillierte Bestimmung der Hauptwerte des **g**-Tensors erlaubt, und im X-Band mit der Mims-ENDOR-Technik untersucht werden.