

# Über den anaeroben Abbau von Kohlenwasserstoffen in Bakterien

Julian Küppers<sup>[a]</sup> (julian.kueppers@uol.de), Nico Mitschke<sup>[b]</sup> (nico.mitschke@uol.de)
 <sup>[a]</sup> Institut für Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26129 Oldenburg
 <sup>[b]</sup> Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM), Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg

# Abstract

Bakterien verwenden für den Abbau von Kohlenwasserstoffen unter oxischen Bedingungen Sauerstoff als Co-Substrat in Aktivierungsreaktionen sowie als Elektronenakzeptor. Aufgrund dieser zentralen Rolle des Sauerstoffs wurde viele Jahrzehnte angenommen, dass ein Abbau unter anoxischen Bedingungen (Abwesenheit von Sauerstoff) nicht möglich sei. In den letzten 30 Jahren wurde jedoch eine Vielzahl von Bakterien in Reinkultur isoliert, die auch unter anoxischen Bedingungen Kohlenwasserstoffe abbauen können. Die große Herausforderung ist dabei die initiale Aktivierung des Substrats und die damit meist einhergehende C-H-Aktivierung, wofür diese Mikroorganismen unterschiedliche Co-Substrate sowie bislang unbekannte Enzyme verwenden. Hierfür konnten bisher einige wenige dominierende Strategien festgestellt werden, durch welche Kohlenwasserstoffe in substratspezifischen, sogenannten peripheren Abbauwegen in gemeinsame Schlüsselsubstrate eines übergeordneten, zentralen Katabolismus überführt werden. Ausgewählte Aspekte dieser anaeroben Abbaustrategien werden in diesem Artikel genauer betrachtet.

## Einleitung

Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe kommen als Produkte abiotischer Transformationen von Biomasse oder biosynthetischer Prozesse auf der Erde vor. Sie stellen einen erheblichen Anteil des organischen Materials in der Biogeosphäre dar und sind insbesondere in Erdölvorkommen, aber auch in Blattwachsen oder als Naturstoffe, wie z. B. in Form von Terpenen, zu finden. Infolge der relativ hohen Wasserlöslichkeit vieler aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Toxizität gelten diese als Schadstoffe, was insbesondere beim Eintrag ins Grundwasser problematisch ist.<sup>[1]</sup>

Aufgrund der geringen chemischen Reaktivität vieler Kohlenwasserstoffe ist für ihren biologischen Abbau eine initiale Aktivierungsreaktion erforderlich. Bereits in den 1940er Jahren wurde erkannt, dass Mikroorganismen und Pilze unter oxischen Bedingungen in der Lage sind, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe unter Energiegewinnung vollständig zu CO<sub>2</sub> abzubauen. Hierbei wird Sauerstoff als Co-Substrat zur Aktivierung dieser Kohlenwasserstoffe und als terminaler Elektronenakzeptor verwendet, weswegen viele Jahre davon ausgegangen wurde, dass ein solcher Abbau nur mit Hilfe von Sauerstoff möglich sei.<sup>[2]</sup>

Dennoch wurde bereits früh erkannt, dass die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen in Erdölreservoirs biologischen Abbauprozessen unterliegt,<sup>[3]</sup> obwohl diese Lebensräume sauerstofffrei sind. Im Laufe der letzten 30 Jahre wurde eine Vielzahl von Bakterienstämmen isoliert und charakterisiert, die unter anaeroben Bedingungen auf diversen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als Substrat kultiviert werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass diese Organismen unter anoxischen Bedingungen grundlegend andere Strategien zur vollständigen Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO2 nutzen. Anstelle des Sauerstoffs werden als Elektronenakzeptoren z. B. Nitrat, Eisen(III) oder Sulfat genutzt.<sup>[4,5]</sup> Beispielhafte Vertreter sind die denitrifizierenden Betaproteobakterienstämme Aromatoleum sp. HxN1,<sup>[6]</sup> Aromatoleum aromaticum (A. aromaticum) EbN1<sup>[7]</sup> und A. aromaticum pCyN1,<sup>[8]</sup> die allesamt aus Schlammproben von Bremer Grabensedimenten und der Weser isoliert wurden.[9] Obwohl sich diese Stämme auch morphologisch ähneln, unterscheiden sie sich wesentlich in den von ihnen jeweils als Substrate verwerteten Kohlenwasserstoffen. Während der Stamm HxN1 n-Hexan (1) als Schlüsselsubstrat nutzt,<sup>[6]</sup> verwenden EbN1 Ethylbenzol (2)<sup>[7]</sup> und pCyN1 p-Cymol (3)<sup>[8]</sup> (Abbildung 1). Darüber hinaus können alle genannten Stämme weitere Kohlenwasserstoffe als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen.<sup>[6-8]</sup> Der Abbau von Kohlenwasserstoffen in sauerstofffreien Lebensräumen ist im Wesentlichen durch das Vorhandensein anaerober Mikroorganismen geprägt und sorgt dafür, dass diese Kohlenwasserstoffe in den globalen Kohlenstoffkreislauf in Form von CO2 zurückgeführt werden. Dies ist für den globalen Kohlenstoffkreislauf essentiell, da diese Organismen somit dazu beitragen, dass die Ablagerung organischen Materials in Sedimentgesteinen nicht als permanente Kohlenstoffsenke fungiert.<sup>[3]</sup> Ein tiefgehendes Wissen und Verständnis der Mechanismen des anaeroben Abbaus von Kohlenwasserstoffen durch Mikroorganismen ist von großem Interesse, da diese Prozesse eine Möglichkeit zur Reinigung von natürlich oder anthropogen kontaminierten Sedimenten oder Gewässern bieten (Bioremediation). Weiterhin kann ein grundlegendes Verständnis dieser Prozesse als Inspiration zur Entwicklung neuartiger, biomimetischer Katalysatoren für chemische Reaktionen dienen.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 1**: Schlüsselsubstrate der denitrifizierenden Bakterienstämme HxN1 [Hexan (1)], EbN1 [Ethylbenzol (2)] und pCyN1 [*p*-Cymol (3)].

### Anaerober Abbau von n-Alkanen

Der Schlüsselschritt zum mikrobiellen Abbau inerter Kohlenwasserstoffe ist die C–H-Bindungsaktivierung, welche mit der Überwindung einer hohen Energiebarriere einhergeht. In den letzten Jahren hat eine ganze Reihe von Studien gezeigt, dass unter anaeroben Bedingungen *n*-Alkane mit einer Kettenlänge von C<sub>3</sub> bis C<sub>20</sub> von Mikroorganismen abgebaut werden können.<sup>[4,5]</sup> Bei der Untersuchung der für den Abbau verantwortlichen Prozesse wurden neuartige Aktivierungs- und Transformationsreaktionen aufgeklärt. Diese Studien legen nahe, dass Mikroorganismen unterschiedliche Strategien zum anaeroben Abbau aliphatischer Kohlenwasserstoffe nutzen. Die am weitesten verbreitete Strategie zur Aktivierung von Kohlenwasserstoffen ist der sogenannte "Addition an Fumarat"-Weg, welcher bereits Forschungsgegenstand zahlreicher Studien war.<sup>[5]</sup> Dabei wurde insbesondere der Abbau von n-Hexan ausführlich untersucht.[11-14] Demnach wird zunächst aus n-Hexan (1) durch Addition an die Doppelbindung von Fumarat (4) (1-Methylpentyl)succinat (6) gebildet [Schema 1, Schritte a) und b)]. Diese Reaktion wird durch das Enzym (1-Methylalkyl)succinatsynthase (Mas) katalysiert. Das durch die initiale Aktivierungsreaktion gebildete Succinat 6 wird nach Überführung in den CoA-Ester 9 durch Kohlenstoffgerüstumlagerung und Decarboxylierung in den 4-Methyloctansäure-CoA-Ester (7) transformiert [Schritte c) - e)], welcher schließlich durch β-Oxidation weiter abgebaut wird (Schema 1). Basierend auf der Identifizierung der beim Abbau auftretenden Metaboliten durch Vergleich mit käuflichen oder speziell zu diesem Zweck synthetisierten Standards sowie durch Kultivierungsexperimente mit isotopenmarkierten Substraten konnte der "Addition an Fumarat"-Weg als anaerober Abbauweg von n-Hexan (1) in dem Bakterienstamm HxN1 beschrieben werden. Darüber hinaus konnte durch den Einsatz von stereospezifisch isotopenmarkiertem (2,5-2H2)Hexan als Substrat gezeigt werden, dass die radikalische Addition an Fumarat (4) unter Inversion der Konfiguration an C-2 verläuft. Dieser Befund deutet darauf hin, dass C-H-Spaltung und C-C-Bindungsknüpfung der initialen Aktivierung von n-Hexan (1) in einem konzertierten Prozess stattfinden, wodurch die intermediäre Bildung eines hochreaktiven 1-Methylpentylradikals umgangen wird.[11-13,15]



**Schema 1**: Postulierter Abbauweg von *n*-Hexan (1) durch den denitrifizierenden Bakterienstamm HxN1. Zur Erläuterung der Schritte a) – e) siehe Text.

### Anaerober Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe

Aromatische Verbindungen sind neben den Kohlenhydraten die zweithäufigste organische Verbindungsklasse in der Biosphäre.<sup>[16]</sup> Dabei stellt insbesondere die sogenannte BTEX-Gruppe [Benzol, Toluol, Ethylbenzol (2) sowie die drei Xylolisomere] einen signifikanten Anteil des fossilen Kohlenstoffpools dar. In der Umwelt sind vor allem Mikroorganismen dafür verantwortlich, dass aromatische Kohlenwasserstoffe vollständig zu CO2 abgebaut werden. Der wichtigste Schritt ist dabei das Aufheben der Aromatizität, welches aufgrund der hohen Stabilität aromatischer Kohlenwasserstoffe ein energieaufwändiger Schritt ist. Beim aeroben Abbau nutzen Bakterien enzymatisch aktivierten Sauerstoff, um mit Hilfe von Dioxygenasen den Ring zweifach ortho-ständig zu hydroxylieren und anschließend oxidativ zu spalten. Eine weitere Abbaustrategie verfolgt zunächst die Epoxidierung des aromatischen Systems und anschließende hydrolytische Ringöffnung.<sup>[16,17]</sup> Beim anaeroben Abbau kann ebenfalls eine allgemeine Abbaustrategie beobachtet werden: verschiedene Substrate werden zunächst über periphere Stoffwechselwege in zentrale Schlüsselintermediate überführt, von denen Benzoesäure-CoA-Ester das häufigste ist. Diese Schlüsselintermediate werden anschließend in einem gemeinsamen, zentralen Abbauweg zu CO<sub>2</sub> oxidiert.<sup>[18–20]</sup> Für den Abbau von Alkylbenzolen sind zwei fundamental unterschiedliche periphere Transformationswege bekannt. Neben dem "Addition an Fumarat"-Weg, welcher erstmalig 1992 im denitrifizierenden Stamm T1 anhand der Addition von Toluol an Fumarat beobachtet wurde<sup>,[21]</sup> werden Alkylbenzole in einigen Bakterien auch über einen gänzlich anderen Weg, die "anaerobe Hydroxylierung", abgebaut. Welcher dieser Wege jeweils und warum eingeschlagen wird, ist bislang nicht abschließend geklärt<sup>[18-20]</sup> So wird das in erheblichen Mengen im Rohöl vorkommende Ethylbenzol (2) in dem Sulfat-reduzierenden, nicht-klassifizierten Deltaproteobakterienstamm EbS7 analog zum Abbau von *n*-Hexan (1) in HxN1 über den "Addition an Fumarat"-Weg abgebaut.<sup>[22]</sup> In dem denitrifizierenden Betaproteobakterium A. aromaticum EbN1 wird Ethylbenzol (2) hingegen über den "anaeroben Hydroxylierungs"-Weg abgebaut.<sup>[23-25]</sup> Dabei ist der initiale Schritt die stereoselektive Hydroxylierung der Methylengruppe unter Ausbildung von (S)-1-Phenylethanol [(S)-12]. Diese Reaktion wird durch das molybdänhaltige Enzym Ethylbenzol-Dehydrogenase (EBDH) katalysiert.[26-28] Nach derzeitiger mechanistischer Auffassung wird dabei zunächst eine C-H-Bindung der Methylengruppe homolytisch gespalten. Anschließend wird das verbliebene Elektron des radikalischen Intermediats 10 durch die entstandene Molybdän(V)-Spezies abstrahiert und die kationische Zwischenstufe 11 gebildet. Diese wird nukleophil von der Hydroxygruppe am Molybdän(IV) angegriffen, wobei (S)-1-Phenylethanol [(S)-12] gebildet wird (Schema 2). Theoretische Untersuchungen legen nahe, dass der initiale Schritt der C-H-Aktivierung bei diesem Prozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.<sup>[29]</sup> Um den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion gänzlich aufklären zu können, stellt die Verwendung beider Enantiomere von (1-2H)-Ethylbenzol als isotopenmarkierte Substrate eine Erfolg versprechende Möglichkeit dar.[30]



Schema 2: Postulierter Mechanismus der stereoselektiven Hydroxylierung von Ethylbenzol durch das Enzym Ethylbenzoldehydrogenase.

Die beiden denitrifizierenden Betaproteobakterienstämme *Aromatoleum aromaticum* pCyN1 und "*Thauera*" sp. pCyN2 sind die ersten in Reinkultur beschriebenen Stämme, die in der Lage sind, unter anaeroben Bedingungen *para*-alkylsubstituierte Toluolderivate, wie das natürlich in vielen Pflanzen vorkommende Monoterpen *p*-Cymol (**3**), zu katabolisieren.<sup>[8]</sup> Obwohl beide Stämme phylogenetisch eng miteinander verwandt sind, unterscheiden sich ihre peripheren Abbauwege deutlich. Während in pCyN1 *p*-Cymol (**3**) über die anaerobe Hydroxylierung abgebaut wird, erfolgt die initiale Aktivierung in pCyN2 über die "Addition an Fumarat". In beiden Fällen wird nach einer Reihe weiterer Transformationen das gemeinsame Schlüsselintermediat *p*-Isopropylbenzoyl-CoA (**13**) gebildet.[31]

# Originalbeiträge

Für den Stamm pCyN1 ist der nun folgende zentrale Abbauweg durch die Kombination von proteogenomischen sowie metabolomischen Daten bereits gut untersucht. Die große Herausforderung beim Abbau von *p*-Cymol ist die Aufhebung der Aromatizität, welche durch die Reduktion des aromatischen Systems zum 1,3-Cyclohexadienderivat **14** erreicht wird [Schema 3, Schritt a)].<sup>[32,33]</sup> Erst kürzlich zeigten Untersuchungen methylierter Kulturextrakte von pCyN1 mittels GC-MS das Vorhandensein bisher unbekannter Metaboliten des zentralen Abbauwegs, welche spezifisch beim anaeroben Abbau von *p*-Cymol (**3**) gebildet werden. Die Konstitution dieser Metaboliten sowie ihre absoluten Konfigurationen wurden durch den Vergleich mit synthetisierten Standards aller Stereoisomere nachgewiesen. Demnach erfolgt der weitere Abbau des Diens **14** durch folgende Reaktionssequenz: b) Reduktion zum Monoen **15**, c) formale Addition von Wasser an die Doppelbindung zum Alkohol **18**, d) Oxidation zum  $\beta$ -Oxoester **17** und e) Ringöffnung zum Isopropylpimelinsäureester **16**, welcher durch  $\beta$ -Oxidation weiter zu CO2 abgebaut wird (Schema 3).<sup>[34]</sup>

Neben dem aromatischen Schlüsselsubstrat *p*-Cymol (**3**) wächst der Stamm pCyN1 auch auf nicht-aromatischen Monoterpenen wie  $\alpha$ -Terpinen als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle. Die Untersuchung des Abbaus dieses und weiterer nicht-aromatischer Monoterpene ist Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[35]</sup>



**Schema 3**: Zentraler anaerober Abbauweg von p-Cymol (3) in dem denitrifizierenden Bakterienstamm pCyN1. Zur Erläuterung der Schritte a) – e) siehe Text.

### Zusammenfassung

Anaerob lebende Mikroorganismen wie die drei denitrifizierenden Betaproteobakterienstämme Aromatoleum sp. HxN1, A. aromaticum EbN1 und A. aromaticum pCyN1 sind in der Lage aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe unter Energiegewinnung vollständig zu CO2 abzubauen, wodurch diese in den globalen Kohlenstoffkreislauf zurückgeführt werden. Somit tragen diese Organismen dazu bei, dass die Ablagerung organischen Materials in Sedimentgesteinen nicht als permanente Kohlenstoffsenke fungiert. Als initialer Schritt für den Abbau von inerten Kohlenwasserstoffen unter anaeroben Bedingungen ist meist eine C-H-Bindungsaktivierung erforderlich. Dabei können die "Addition an Fumarat" sowie die "anaerobe Hydroxylierung" als die häufigsten Aktivierungsmechanismen angesehen werden. Ein tiefgehendes Verständnis dieser Aktivierungsmechanismen sowie der nachfolgenden Abbauprozesse ist von großem Interesse, da diese nicht nur die Qualität von Rohöl beeinflussen können,

sondern auch das Potenzial zur Bioremediation kontaminierter Sedimente bieten. Für die Untersuchung dieser Mechanismen werden häufig die proteogenomischen Daten der Bakterienstämme mit den Analyseergebnissen aus Kultivierungsexperimenten kombiniert. Für letztere ist die Verwendung stereospezifisch-isotopenmakierter Substrate sowie Standards, welche speziell für die jeweiligen Experimente synthetisiert werden, oft unerlässlich.

### Literatur

- H. Wilkes, J. Schwarzbauer, in *Handbook of Hydrocarbon* and Lipid Microbiology (Ed.: K.N. Timmis), Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 1–48.
- [2] A. V. Callaghan, Front. Microbiol. 2013, 4, 89.
- [3] H. Wilkes, R. Rabus, in *Anaerob. Util. Hydrocarb. Oils, Lipids* (Ed.: M. Boll), Springer International Publishing, 2020, pp. 61–83.

[4] R. Rabus, M. Boll, J. Heider, R. U. Meckenstock, W. Buckel, O. Einsle, U. Ermler, B. T. Golding, R. P. Gunsalus, P. M. H. Kroneck, M. Krüger, T. Lueders, B. M. Martins, F. Musat, H. H. Richnow, B. Schink, J. Seifert, M. Szaleniec, T. Treude, G. M. Ullmann, C. Vogt, M. Von Bergen, H. Wilkes,

J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 2016, 26, 5–28.

- [5] H. Wilkes, W. Buckel, B. T. Golding, R. Rabus, J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 2016, 26, 138–151.
- [6] P. Ehrenreich, A. Behrends, J. Harder, F. Widdel, *Arch. Microbiol.* **2000**, 173, 58–64.
- [7] R. Rabus, F. Widdel, Arch. Microbiol. 1995, 163, 96–103.
- [8] G. Harms, R. Rabus, F. Widdel, Arch. Microbiol. **1999**, 172, 303–312.
- [9] R. Rabus, L. Wöhlbrand, D. Thies, M. Meyer, B. Reinhold-Hurek, P. Kampfer, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **2019**, 69, 982–997.
- [10] J. Heider, K. Schühle, in *Prokaryotes Prokaryotic Physiol. Biochem.* (Eds.: E. Rosenberg, E.F. Delong, S. Lory, E. Stackebrandt, F. Thompson), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 605–634.
- [11] R. Rabus, H. Wilkes, A. Behrends, A. Armstroff, T. Fischer, A. J. Pierik, F. Widdel, *J. Bacteriol.* 2001, 183, 1707–1715.
- [12] H. Wilkes, R. Rabus, T. Fischer, A. Armstroff, A. Behrends, F. Widdel, *Arch. Microbiol.* 2002, 177, 235–243.
- [13] R. Jarling, M. Sadeghi, M. Drozdowska, S. Lahme, W. Buckel, R. Rabus, F. Widdel, B. T. Golding, H. Wilkes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1334–1338.
- [14] J. Küppers, N. Mitschke, S. Heyen, R. Rabus, H. Wilkes, J. Christoffers, *ChemBioChem* **2020**, 21, 373–380.
- [15] J. Heider, A. M. Spormann, H. R. Beller, F. Widdel, *FEMS Microbiol. Rev.* **1998**, 22, 459–473.
- [16] M. Boll, C. Löffler, B. E. L. Morris, J. W. Kung, *Environ. Microbiol.* **2014**, 16, 612–627.

[17] G. Fuchs, M. Boll, J. Heider, *Nat. Rev. Microbiol.* **2011**, 9, 803–816.

[18] M. Carmona, M. T. Zamarro, B. Blázquez, G. Durante-Rodríguez, J. F. Juárez, J. A. Valderrama, M. J. L. Barragán, J. L. García, E. Díaz, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2009**, 73, 71–133.

- [19] J. Gibson, C. S. Harwood, Annu. Rev. Microbiol. 2002, 56, 345–369.
- [20] J. Heider, G. Fuchs, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 243, 577–596.
- [21] P. J. Evans, W. Ling, B. Goldschmidt, E. R. Ritter, L. Y. Young, Appl. Environ. Microbiol. 1992, 58, 496–501.
- [22] O. Kniemeyer, T. Fischer, H. Wilkes, F. O. Glöckner, F. Widdel, Appl. Environ. Microbiol. 2003, 69, 760–768.
- [23] R. Rabus, J. Heider, Arch. Microbiol. 1998, 170, 377–384.
- [24] R. Rabus, M. Kube, A. Beck, F. Widdel, R. Reinhardt, Arch. Microbiol. 2002, 178, 506–516.
- [25] H. A. Johnson, A. M. Spormann, *J. Bacteriol.* **1999**, 181, 5662–5668.

- [26] D. P. Kloer, C. Hagel, J. Heider, G. E. Schulz, Structure 2006, 14, 1377–1388.
- [27] O. Kniemeyer, J. Heider, J. Biol. Chem. 2001, 276, 21381–21386.
- [28] H. A. Johnson, D. A. Pelletier, A. M. Spormann, J. Bacteriol. 2001, 183, 4536–4542.
- [29] J. Heider, M. Szaleniec, K. Sünwoldt, M. Boll, J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 2016, 26, 45–62.
- [30] J. Küppers, R. Rabus, H. Wilkes, J. Christoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2629–2634.
- [31] A. Strijkstra, K. Trautwein, R. Jarling, L. Wöhlbrand, M. Dörries, R. Reinhardt, M. Drozdowska, B. T. Golding, H. Wilkes, R. Rabus,
  *Appl. Environ. Microbiol.* 2014, 80, 7592–7603.
- [32] M. Boll, G. Fuchs, Eur. J. Biochem. 1995, 234, 921–933.
- [33] B. Thiele, O. Rieder, B. T. Golding, M. Müller, M. Boll, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 14050–14051.
- [34] J. Küppers, P. Becker, R. Jarling, M. Dörries, N. Cakić, M. Schmidtmann, J. Christoffers, R. Rabus, H. Wilkes, *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 4722–4731.
- [35] N. Mitschke, J. Christoffers, H. Wilkes, Eur. J. Org. Chem. 2020, DOI in press; 10.1002/ejoc.202000684.

# Danksagung

Wir danken der DFG (GRK 2226) für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten sowie den Profs. Drs. Jens Christoffers, Ralf Rabus und Heinz Wilkes für die fruchtbare Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen.

## Korrespondenzadresse

Dr. Julian Küppers Institut für Chemie Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Carl von Ossietzky-Str. 9-11 26129 Oldenburg Tel.: 0441 798 3872 E-Mail: julian.kueppers@uol.de Homepages: <u>https://uol.de/chemie/oc-christoffers</u> <u>https://uol.de/icbm/ogc/</u> https://uol.de/icbm/ammb/