

Anorganische Chemie

**Biomimetische Kupferkomplexe
mit Schwefel-Guanidinliganden**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von
ADAM NEUBA
aus Tarnowitz

Paderborn 2009

Datum der Einreichung: 18.11.2009

Datum der mündlichen Prüfung: 16.12.2009

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Juli 2005 bis Februar 2009 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

*Für Teresa, Heinrich, Sabrina
und Laetitia Johanna*

Das Pferd, das den Hafer verdient hat,

bekommt ihn nicht immer.

walisches Sprichwort

Abstract

Im Rahmen dieser Doktorarbeit auf dem Gebiet der Bioanorganischen Chemie wurden biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden synthetisiert. Charakteristisches Merkmal der eingesetzten Schwefel-Guanidinliganden ist die Kombination aus einer Thioether- oder Thiolat- sowie der basischen N_{Imin} -Donorfunktion der CN_3 -Guanidineinheit.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung neuartiger Schwefel-Guanidine im Vordergrund. Synthetisiert wurden mehrzählige (NS- bzw. N_2S_2 -Donorsatz) und tripodale (N_3S -Donorsatz) Thioether-Guanidine sowie Verbindungen mit einer redoxaktiven Disulfid-Einheit (NSSN-Donorsatz). Im zweiten Teil der Arbeit folgten Untersuchungen zu den Koordinationseigenschaften der dargestellten Guanidine. Die Umsetzung der Thioether-Guanidine mit Kupfer(I)-Salzen führte zu einer breiten Palette von Thioether-Kupfer(I)-Komplexen mit zum Teil neuartigen und ungewöhnlichen Strukturmotiven. Ausgehend von Trityl-Thioether- sowie Disulfid-Guanidinen konnten zahlreiche neue Synthesewege zur Darstellung von thiolatverbrückten zweikernigen Kupfer(II)-, drei- und sechskernigen gemischtvalenten Kupfer(I/II)- sowie dreikernigen Kupfer(I)-Komplexen mit dem Thiolat-Guanidinliganden 2-(Guanidino)benzothiolat ($Gua_{ph}S^-$) etabliert werden. Daneben führte die Umsetzung von Kupfer(I)-Salzen mit Disulfid-Guanidinen zu zwei-, vier- und achtkernigen Disulfid-Komplexen. Weiterführende spektroskopische, elektrochemische und magnetochemische Untersuchungen an ausgewählten Komplexen zeigten, dass zahlreiche Systeme strukturelle und/oder funktionelle Modellverbindungen für das Typ 1-Kupferzentrum ('Blaue' Kupferproteine) oder das Cu_A -Zentrum darstellen.

Neben einer Vielzahl von neuartigen Komplexen wurde auch eine einzigartige reversible 'Disulfid-Thiolat-Disulfid'-Austauschreaktion identifiziert und weitgehend charakterisiert. Die beobachtete Austauschreaktion stellt einen sehr seltenen Reaktionstyp in der Kupfer-Schwefel-Chemie dar und kann als Modellsystem für die reversible Disulfid-Spaltung in biologischen Systemen angesehen werden (z.B. die Reaktion von Glutathion zu Glutathion-Disulfid).

Die im Folgenden geschilderten Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis von Struktur, Funktion und Wirkungsweise der modellierten Kupfer-Schwefel-Metalloproteine beitragen.

Abstract

In this thesis covering a field of Bioinorganic Chemistry, biological relevant copper complexes with sulphur-containing guanidine ligands were synthesised. These ligands combine thioether- or thiolate S donor functions with basic N_{Imin} functionalities of CN_3 guanidine units.

The synthesis and characterisation of sulphur-containing guanidines is the main focus of the first part of the thesis. Multidentate (NS- resp. N_2S_2 -Donorsets) and tripodal (N_3S -Donorsets) thioether-guanidines as well as molecules with redox-active disulfid units (NSSN-Donorset) were synthesised. In the second part of the thesis, the coordination properties of these guanidines towards Cu are investigated. The reaction of thioether-guanidines and copper(I) salts yielded numerous copper(I) thioether-guanidine complexes with novel and uncommon coordination properties. When trityl-thioether- or disulfide-guanidines were used, thiolate-bridged oligomeric complexes including binuclear copper(II), tri- and hexanuclear mixed valent copper(I/II) and trinuclear copper(I) complexes containing 2-(guanidino)benzothiolate ($Gua_{ph}S^-$) as ligands were obtained. In case of reactions of Cu(I) with disulfide-guanidines, di-, tetra- and octanuclear disulfide complexes are obtained as well. Further investigations based on spectroscopic, electrochemical and magnetochemical techniques were carried out using selected copper complexes. As a result, the physical and chemical properties indicate some structural and/or functional model character for active Cu protein sites like type 1 ('blue') copper and Cu_A .

Among various observations during the synthesis of novel sulphur-copper complexes, a unique reversible 'thiolat-disulfide-thiolate' interchange reaction has been identified and explored. This type of reaction is a rare example in copper-sulphur chemistry and possesses model character for the important reversible disulfid cleavage in biological systems (e.g. reaction of glutathione to glutathione disulfide).

The studies presented here contribute to a better understanding of structure, function and physical properties of sulphur containing metalloproteins.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen Menschen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, die mich während meines Studiums unterstützt und mir diese Ausbildung ermöglicht haben. Auf diesem Wege möchte ich ihnen dafür danken.

Ich danke ganz herzlich Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel für die interessante Themenstellung, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen sowie die freundliche Hilfsbereitschaft, die er mir stets entgegenbrachte.

Bei all denen, die mir beim Erstellen der Doktorarbeit behilflich waren, möchte ich mich an dieser Stelle ebenfalls bedanken: bei Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Durchführung der zahlreichen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Herrn Dr. Weber und Frau Karin Stolte für die massenspektrometrische Analyse, Herrn Priv. Doz. Dr. Hans Egold für die NMR-Analytik und die freundliche Übernahme des Zeitgutachtens.

Frau Dr. Sonja-Herres-Pawlis danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen sowie die DFT-Rechnungen. Mein Dank gilt auch Frau Roxana Haase und Herrn Martin Bernhard für ihre tatkräftige experimentelle Unterstützung. Herrn Tobias Hoppe aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Schindler danke ich für die Durchführung von Begasungsexperimenten.

Spezieller Dank gilt Herrn Dr. Eckhard Bill, Herrn Dr. Eberhard Bothe und Frau Petra Höfer vom Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim für magneto- und elektrochemische Messungen. Herrn Dr. Reinhard Kremer vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und Herrn Dr. Biprajit Sarkar aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Kaim danke ich ebenfalls für die zahlreichen magnetochemischen Messungen.

Der Universität Paderborn danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Ehefrau Sabrina. Sie hat mir in der Promotionszeit Freiräume geschaffen, stets Verständnis und Unterstützung sowie liebevolle Geduld entgegengebracht. Danke meine Süße!

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1	Einleitung	1
1.1	Bioanorganische Chemie	1
1.2	Kupfer in biologischen Systemen	3
1.3	Kupfer in Metalloproteinen	5
1.3.1	Überblick über kupferhaltige Metalloproteine	5
1.4	Kupferhaltige Elektronentransfer-Proteine	6
1.4.1	Typ 1-Zentren in blauen Kupferproteinen	7
1.4.2	Das zweikernige Cu _A -Zentrum	9
1.5	Sauerstoffaktivierung mit Kupferproteinen	11
1.5.1	Die Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) und Peptidylglycin- α -Monooxygenase (PHM)	12
1.6	Stand der Forschung	14
1.6.1	Modellkomplexe für Typ 1-Kupferzentrum	15
1.6.2	Modellkomplexe für das Cu _A -Zentrum	18
1.6.3	Modellkomplexe für die Dopamin- β -Hydroxylase und die Peptidylglycin- α -Monooxygenase	19
1.6.4	Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen in der Koordinationschemie	21
1.7	Guanidine - Eine neue Klasse von biomimetischen Liganden	24
1.7.1	Komplexchemische Eigenschaften von Guanidinen	24
1.7.2	Synthese von Guanidinen	26

1.7.3	Koordinationschemie von Guanidinliganden - Kenntnisstand	29
Kapitel 2	Zielsetzung und Gliederung	31
2.1	Zielsetzung	31
2.2	Gliederung der Arbeit	32
Kapitel 3	Schwefel-Guanidinliganden	34
3.1	Synthetische Aspekte und Motivation	34
3.1.1	Zweizählige Schwefel-Guanidinliganden	37
3.1.2	Dreizählige Schwefel-Guanidinliganden	38
3.1.3	Vier- und fünfzählige Schwefel-Guanidinliganden	38
3.1.4	Disulfid-Guanidinliganden	39
3.1.5	Tripodale Schwefel-Guanidinliganden	40
3.2	Kristallstrukturen ausgewählter Schwefel-Guanidinliganden	43
3.2.1	Kristallstruktur von Disulfid-Guanidinliganden	43
3.2.2	Struktureller Vergleich protonierter Schwefel-Guanidinliganden	45
3.3	Redoxeeigenschaften ausgewählter Schwefel-Guanidinliganden	48
Kapitel 4	Kupferkomplexe mit Thioether-Guanidinliganden	51
4.1	Synthetische Aspekte	51
4.2	Kupferkomplexe mit zweizähligen Thioether-Guanidinliganden	52
4.2.1	Kristallstrukturen einkerniger Kupferguanidinkomplexe	53
4.2.2	Kristallstrukturen zweikerniger Kupferguanidinkomplexe	58
4.2.3	Kristallstrukturen von Koordinationspolymeren	63
4.3	Kupferkomplexe mit dreizähligen Thioether-Guanidinliganden	68
4.3.1	Kristallstrukturen einkerniger Kupferguanidinkomplexe	68
4.3.2	Kristallstrukturen mehrkerniger Kupferguanidinkomplexe	70
4.4	Kupferkomplexe mit vier- und fünfzähligen Thioether-Guanidinliganden	74

4.4.1	Kristallstrukturen zweikerniger Kupferguanidinkomplexe	74
4.5	Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	78
4.5.1	Spektroskopische Eigenschaften	78
4.5.2	Magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	79
Kapitel 5	Kupferkomplexe mit tripodalen Thioether-Guanidinliganden	86
5.1	Synthetische Aspekte	86
5.2	Beschreibung der Kristallstrukturen	87
5.3	Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	92
5.4	Sauerstoffaktivierung	96
Kapitel 6	Kupferkomplexe mit Disulfid- und Thiolat-Guanidinliganden	100
6.1	Ein neuartiger Kupfer-Thiolat-Cluster vom Typ $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]\text{X}_2$	102
6.1.1	Synthetische Aspekte	102
6.1.2	Beschreibung der Kristallstrukturen	103
6.1.3	Struktureller Vergleich mit Literaturverbindungen und dem Cu_A -Zentrum	106
6.1.4	Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	109
6.1.5	DFT-Berechnungen	114
6.1.6	$[\text{Cu}_6(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{1+/2+/3+}$: Gemischtvalente Systeme der Class III	117
6.2	Zweikernige Thiolat-Komplexe des Typs $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2]$	122
6.2.1	Synthetische Aspekte	122
6.2.2	Beschreibung der Kristallstrukturen	122
6.2.3	Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	126
6.3	Dreikernige Thiolat-Komplexe des Typs $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ und $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}]$	134

6.3.1	Synthetische Aspekte	134
6.3.2	Beschreibung der Kristallstrukturen	134
6.3.3	Spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	139
6.4	Neuartige Disulfidkomplexe des Typs $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2](\text{OTf})_2$ und $[\text{Cu}_n^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2\text{I}_m]$ ($n = 4, 8$; $m = 4, 8$)	142
6.4.1	Synthetische Aspekte	142
6.4.2	Beschreibung der Kristallstrukturen	143
6.4.3	Spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen	150
6.5	Synthese von Thiolat- und Disulfidkomplexen: Reaktionsmechanismen	152
Kapitel 7	Eine reversible Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion	156
7.1	Eine halogeninduzierte reversible Disulfid-Spaltung	156
7.2	Koordinationschemische Aspekte	161
7.3	Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen in der Literatur	164
Kapitel 8	Zusammenfassung	167
Kapitel 9	Experimenteller Teil	173
9.1	Allgemeine Bemerkungen zum experimentellen Teil	173
9.2	Analytische und spektroskopische Methoden	173
9.3	Synthese und Charakterisierung der Guanidinliganden	175
9.3.1	Synthese der Vilsmeier-Salze	175
9.3.2	AAV für die Synthese von Schwefel-Guanidinliganden	176
9.3.3	Zweizählige Schwefel-Guanidinliganden	176
9.3.4	Dreizählige Schwefel-Guanidinliganden	183
9.3.5	Vier- und fünfzählige Schwefel-Guanidinliganden	188
9.3.6	Disulfid-Guanidinliganden	191
9.3.7	Tripodale Schwefel-Guanidinliganden	193
9.4	Synthese und Charakterisierung der Kupferkomplexe	199

9.4.1	Kupferkomplexe mit Thioether-Guanidinliganden	199
9.4.2	Kupferkomplexe mit tripodalen Thioether-Guanidinliganden	206
9.4.3	Kupferkomplexe mit Thiolat- und Disulfid-Guanidinliganden	207
	Literaturverzeichnis	212
	Anhang	223

Ligandenverzeichnis

L1-1	TMG _{ph} SMe	L1-2	DMEG _{ph} SMe
L2-1	TMG _{ph} SEt	L2-2	DMEG _{ph} SEt
L3-1	TMG _{ph} S ^t Bu	L3-2	DMEG _{ph} S ^t Bu
L4-1	TMG _{ph} SPh	L4-2	DMEG _{ph} SPh
L5-1	TMG _{ph} SBz	L5-2	DMEG _{ph} SBz
L6-1	TMG _{ph} SCPh ₃	L6-2	DMEG _{ph} SCPh ₃
L7-1	TMG _{et} SMe	L7-2	DMEG _{et} SMe
L8-1	TMG _{et} SEt	L8-2	DMEG _{et} SEt
L9-1	TMG _{et} S ^t Bu	L9-2	DMEG _{et} S ^t Bu
L10-1	TMG _{et} SCPh ₃	L10-2	DMEG _{et} SCPh ₃
L11-1	TMG _p SMe	L11-2	DMEG _p SMe
L12-1	TMG _{ph} S _{bzPy}	L12-2	DMEG _{ph} S _{bzPy}
L13-1	TMG _{ph} S _{bz} NMe ₂	L13-2	DMEG _{ph} S _{bz} NMe ₂
L14-1	(TMG _{et}) ₂ S	L14-2	(DMEG _{et}) ₂ S
L15-1	TMG _{ph} S _{et} TMG	L15-2	DMEG _{ph} S _{et} DMEG
L16-1	TMG _{ph} S _p TMG	L16-2	DMEG _{ph} S _p DMEG
L17-1	(TMG _{ph}) ₂ S	L17-2	(DMEG _{ph}) ₂ S
L18-1	(TMG _{et} S) _{2p}	L18-2	(DMEG _{et} S) _{2p}
L19-1	(TMG _{ph} S) _{2p}	L19-2	(DMEG _{ph} S) _{2p}
L20-1	(TMG _{et} S) _{2bzPy}	L20-2	(DMEG _{et} S) _{2bzPy}
L21-1	(TMG _{ph} S) _{2bzPy}	L21-2	(DMEG _{ph} S) _{2bzPy}
L22-1	(TMG _{ph} S) ₂	L22-2	(DMEG _{ph} S) ₂
L23-1	(TMG _{et} S) ₂	L14-2	(DMEG _{et} S) ₂
L24-1	(TMG _{et}) ₂ N _{bz} SMe		
L25-1	(TMG _{et}) ₂ N _{bz} SEt	L25-2	(DMEG _{et}) ₂ N _{bz} SEt
L26-1	(TMG _{et}) ₂ N _{bz} S ^t Bu		
L27-1	(TMG _{et}) ₂ N _{bz} SBz		

Komplexverzeichnis

C1	[Cu(TMGe _{ph} S ^t Bu)I]	C26	[Cu(DMEG _{ph} S _{et} DMEG)I]
C2	[Cu(TMGe _{et} S ^t Bu)I]	C27	[Cu((TMGe _{ph}) ₂ S)I]
C3	[Cu(DMEG _{et} SCPh ₃)I]	C28	[Cu((DMEG _{et}) ₂ S)I]
C4	[Cu(DMEG _{et} S ^t Bu) ₂](PF ₆)	C29	[Cu ₂ (DMEG _{ph} S _{bzPy}) ₂ I ₂] ₂
C5	[Cu(DMEG _{ph} S ^t Bu)Cl ₂]	C30	[Cu(DMEG _{ph} S _{bzPy} I)] _n
C6	[Cu(TMGe _{ph} SMe)I] ₂	C31	[Cu(TMGe _{ph} S) _{2bzPy}] ₂ (PF ₆) ₂
C7	[Cu(DMEG _{ph} SMe)I] ₂	C32	[Cu(DMEG _{ph} S) _{2bzPy}] ₂ (PF ₆) ₂ ·2MeCN
C8	[Cu(TMGe _{ph} SEt)I] ₂	C33	[Cu ₂ ((DMEG _{ph} S) _{2bzPy}) ₂ I ₂] ₂ ·4MeCN
C9	[Cu(DMEG _{ph} SEt)I] ₂ ·MeCN	C34	[Cu(TMGe _{et}) ₂ N _{bz} SEt](ClO ₄)
C10	[Cu(DMEG _{ph} S ^t Bu)I] ₂	C35	[Cu(TMGe _{et}) ₂ N _{bz} SEt](BPh ₄)
C11	[Cu(TMGe _{ph} SPh)I] ₂	C36	[Cu((TMGe _{et}) ₂ N _{bz} SEt)Cl]Cl
C12	[Cu(DMEG _{ph} SPh)I] ₂	C37	[(Cu(L25-1)Cl) _{0.19} (Cu(L25-1)I) _{0.81}] ₂ I·MeCN
C13	[Cu(DMEG _{ph} SPh)Cl] ₂	C39	[Cu ₆ (TMGe _{ph} S) ₆](PF ₆) ₂ ·2MeCN
C14	[Cu(DMEG _{ph} SPh)Br] ₂	C40	[Cu ₆ (DMEG _{ph} S) ₆](PF ₆) ₂ ·4MeCN
C15	[Cu(TMGe _{ph} SBz)I] ₂	C41	[Cu ₆ (TMGe _{ph} S) ₆](OTf) ₂ ·2Me ₄ NOTf
C16	[Cu(DMEG _{ph} SBz)I] ₂	C42	[Cu ₆ (DMEG _{ph} S) ₆](OTf) ₂ ·8MeCN
C17	[Cu(DMEG _{et} SEt)I] ₂	C43	[Cu ₆ (TMGe _{ph} S) ₆](ClO ₄) ₂ ·2MeCN
C18	[Cu(DMEG _{et} ^t Bu)I] ₂	C44	[Cu ₆ (DMEG _{ph} S) ₆](CuCl ₂) ₂ ·2MeCN
C19	[Cu(TMGe _{et} CPh ₃)I] ₂	C45	[Cu ₂ (TMGe _{ph} S) ₂ Cl ₂]
C20	[Cu(TMGe _{et} SMe)I] _n	C46	[Cu ₂ (TMGe _{ph} S) ₂ Br ₂]
C21	[Cu(DMEG _{et} SMe)I] _n	C47	[Cu ₃ (TMGe _{ph} S) ₃]
C22	[Cu(TMGe _{et} SEt)I] _n	C48	[Cu ₃ (TMGe _{ph} S) ₃ I]·MeCN
C23	[Cu ₆ (DMEG _p SMe) ₂ I ₆] _n	C49	[Cu ₂ ((TMGe _{ph} S) ₂) ₂](OTf) ₂
C24	[Cu(TMGe _{ph} S _{bzPy})I]	C50	[Cu ₈ ((TMGe _{ph} S) ₂) ₂ I ₈]
C25	[Cu(DMEG _{ph} S _{bzPy})I]	C51	[Cu ₄ ((TMGe _{ph} S) ₂) ₂ I ₄] ₂ ·2MeCN

Abkürzungsverzeichnis

ax	Axial
av	Mittelwert
bz	Benzyl
bzPy	Benzylpyridin
^t Bu	tert-Butyl
calc	berechneter Wert
Cys	Cystein
DFT	Dichtefunktionaltheorie
et	Ethyl
eq	Äquatorial
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
exp	experimenteller Wert
Gua	Guanidin
Gly	Glycin
His	Histidin
iso	Isotrop
ESR	Elektronenspinresonanz
ET	Elektronentransfer
k _T	Elektronentransferrate
LMCT	Ligand-Metal-charge-transfer
mM	Millimol
MCD	Magnetischer Zirkulardichroismus
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Met	Methionin
MLCT	Metall-Ligand-charge-transfer
MMCT	Metall-Metall-charge-transfer
NHE	Normalwasserstoffelektrode
p	Propylen
ph	Phenyl
R	Alkylrest
SCE	gesättigte Kalomelektrode
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
THF	Tetrahydrofuran
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
Z	Zwischenstufe

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Bioorganische Chemie

*«Metallionen zwischen Essenzialität
und Toxizität» [1]*

Die Bioorganische Chemie entstand Ende der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts als eigenständiges interdisziplinäres Forschungsfeld der Anorganischen Chemie mit dem Fokus auf metallvermittelte Funktionen in Lebensprozessen. Weitere Einflüsse kamen aus der Biologie bzw. Mikrobiologie, der Physiologie, der Toxikologie und der Medizin. Einen wesentlichen Beitrag für den raschen Fortschritt auf dem Gebiet der Bioorganischen Chemie lieferte auch die Physik mit der Bereitstellung von Nachweisverfahren und Untersuchungsmethoden wie z.B. der Röntgenbeugung und der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).

Das Grundgerüst biologischer Systeme wird von den Elementen Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff aufgebaut, doch schon im 17. Jahrhundert wurden weitere Hauptgruppenelemente als Bestandteile von Organismen entdeckt. Dies sind zu insgesamt 0.9 % die Elemente Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Phosphor, Schwefel und Chlor.[2]

Die Bioorganische Chemie beschäftigt sich mit der direkten und mittelbaren Rolle anorganischer Stoffe (oft Metallionen) in der belebten Natur. In Metalloproteinen, die ca. 30 % der Enzyme ausmachen, spielen insbesondere Übergangsmetalle als Spurenelemente eine wichtige Rolle. Metalloproteine und im Speziellen die Metalloenzyme sind essentielle Bestandteile aller Organismen und nehmen entscheidend an vielen lebenswichtigen Stoffwechselfvorgängen teil. Jahrtausende der Evolution führten zur Entwicklung dieser hochwirksamen und spezialisierten Biokatalysatoren, die auf faszinierende und zugleich

elegante Art und Weise vielseitige Reaktionen und komplexe Stoffwechselforgänge katalysieren und steuern. Dabei ist die Funktion der Metallionen als Cofaktoren in den aktiven Zentren dieser Metalloproteine sehr unterschiedlich.[3] So ist zum Beispiel das Eisen im Hämoglobin für den elementaren Sauerstoff-Transport zuständig[4], und Natrium und Kalium sind an dem Aufbau von Ionengradienten sowie am osmotischen Gleichgewicht in der Zelle beteiligt.[5] Eisenhaltige Ferredoxine und zahlreiche Kupfer-Schwefel-Proteine sind für Elektronenübertragungsprozesse verantwortlich und mangan- und kupferhaltige Superoxiddismutasen und Katalasen katalysieren den Abbau zellschädigender und giftiger Stoffwechselprodukte der Atmungskette.[3] Metallionen übernehmen auch strukturelle Aufgaben, wie zum Beispiel das Zink in der genetischen Transkription oder spielen, wie das Calcium, eine wesentliche Rolle in der Signalübertragung zwischen den Zellen.[6] Struktur, Aufbau und die Funktionsweise von Metalloenzymen besitzen Berührungspunkte vor allem mit der Koordinationschemie und teils auch mit der Organometallchemie. Wechselbeziehungen bestehen auch mit der Materialwissenschaft über die Biomineralisation sowie mit der Medizin und der Technischen Chemie, die ständig auf der Suche ist nach neuen bzw. verbesserten Katalysatoren für eine Reihe energetisch aufwendiger Reaktionen. Metalloenzyme sind in der Lage, streng spezifisch und energieeffizient mannigfaltige komplexe chemische Reaktionen zu katalysieren, und werden damit seit einigen Jahren als geeignete Vorbilder für die Synthese einer neuen Klasse hochwirksamer Katalysatoren angesehen.[7a] Als unverzichtbare und elementare Grundlage für die Entwicklung dieser Art Katalysatoren dienen Ergebnisse aus der Synthese und Charakterisierung sowie der Untersuchung der Eigenschaften und der Reaktivität von biomimetischen Modellkomplexen vieler Metalloenzyme. Dabei bilden die Modellkomplexe vereinfacht nur das aktive Zentrum eines Metalloenzym nach ohne dessen große stabilisierende Proteinstruktur. Mit Hilfe dieser 'Sonden' gelingt es, die wesentlichen spektroskopischen und magnetochemischen Eigenschaften sowie die Wirkungsmechanismen eines Metalloenzym besser zu verstehen und zu beschreiben auch gerade dann, wenn entsprechende Details für das Vorbild noch nicht oder unvollständig bekannt sind.[3a] Damit kommt der biomimetischen anorganischen Chemie eine wichtige und zukunftsweisende Rolle zu, und erste Erfolge im Bereich der Medizin und Umwelt sowie im industriellen Sektor zeigen die immense Bedeutung dieses noch relativ jungen Forschungszweiges.[7]

1.2 Kupfer in biologischen Systemen

Mit einem Gewichtsanteil von 0.005 % zählt Kupfer zu den seltenen Metallen der Erdhülle. Es steht in der 11. Gruppe des Periodensystems und ist mit seiner hervorragenden thermischen und elektrischen Leitfähigkeit das wichtigste Element der metallverarbeitenden Industrie. Als leichtestes Homologes innerhalb der Gruppe 11 ist Kupfer ein sehr spezielles Element: In der Nachbargruppe 12 treten nur zweiwertige Ionen mit d^{10} -Konfiguration auf. Die benachbarte Gruppe 10 ist ebenfalls durch die Stabilität der Oxidationsstufe +II, hier mit d^8 -Konfiguration, ausgezeichnet. Die Homologen des Kupfers, Silber und Gold, haben in Komplexen überwiegend geradzahlige d-Elektronenkonfigurationen und sehr niedrige Koordinationszahlen. Sie bevorzugen Liganden mit weichen Donorzentren und sind durch meist hohe, unphysiologische Redoxpotentiale sowie eine geringe Bioverfügbarkeit gekennzeichnet.[8]

Aus biologischer Sicht ist das komplexchemische Verhalten von Kupfer geprägt durch die mittelgroße Stabilität der Cu^I - d^{10} -Konfiguration. Durch die fehlende Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist das Cu^I -Ion recht flexibel bezüglich seiner Koordinationszahl und -geometrie und wird bevorzugt durch weiche Liganden wie R_2P , $R-S^-$ und $R-S-R'$ stabilisiert. Die Koordinationszahlen reichen von zwei (linear) bis vier (tetraedrisch), wobei das Optimum zwischen drei (trigonal-planar) und vier liegt. Die reine Dreifachkoordination bei Cu^I -Verbindungen wird oft durch zusätzliche schwach axial gebundene Liganden erweitert. Im Vergleich zu Cu^I -Ionen besitzt das kleinere Cu^{II} -Ion (d^9) eine höhere Hydratationsenergie und ist daher in wässrigen Lösungen stabiler. Cu^{II} -Ionen bevorzugen im Vergleich zu Cu^I -Ionen harte Donorfunktionen (N- und O-Donorsysteme) und werden verzerrt oktaedrisch (Jahn-Teller-Effekt) sowie quadratisch-planar koordiniert. Chemisch und spektroskopisch reizvoll sowie biologisch relevant ist das Vorkommen von Cu^I - und Cu^{II} -Ionen und potentiell reduzierenden Thiolat-Liganden. Durch geeignete Koordination und Ligandenwahl kann die übliche Elektronentransfer(ET)-Reaktion zu Cu^I -Verbindungen und die Bildung von Diorganodisulfiden vermieden werden, und es treten auffallend intensive Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Absorptionen im sichtbaren Bereich auf (Blaue Kupferproteine, siehe Kap 1.4).[8, 9]

Obwohl viele bekannte Kupfersalze antiseptisch wirken und in zu hoher Konzentration akute Gifte für viele Lebewesen darstellen, gehört Kupfer zu den essentiellen Spurenelementen. Kupfer ist ein elementarer Bestandteil in den prosthetischen Gruppen einer Reihe lebenswichtiger Metalloproteine, ohne dessen ausreichende Zufuhr ein Organismus nicht lebensfähig ist. Seine beiden Redoxpotentiale $Cu^{I/II}$ und $Cu^{I/0}$ liegen im Vergleich zu Redoxpotentialen anderer biologisch relevanter Redoxpaare wie $Fe^{II/III}$ nahe beieinander (zwischen 0.0 und 0.6 V vs. NHE) und befähigen das Spurenelement, an elektronenübertragenden Enzymreaktionen teilzunehmen. Als Cofaktor von Metalloenzymen spielt Kupfer die Rolle des Empfängers und Spenders von Elektronen und ist somit von großer

Bedeutung für Oxidations- und Reduktionsvorgänge.[10]

Metalle sind in der Natur nur bioverfügbar, wenn sie in einer Form vorhanden sind, die von Lebewesen direkt aufgenommen werden kann. Dazu müssen sie chemisch leicht verwertbar als Ionen vorliegen. Kupfer wird als freies Ion in der Umwelt rasch an Huminstoffe gebunden oder in Gewässern im Sediment eingelagert und damit in eine nicht bioverfügbare Form überführt. Pflanzen müssen die benötigte Menge des essentiellen Spurenelements Kupfer aus dem Boden gewinnen. Ein Teil des Kupfers wird durch Reaktion des Bodens mit dem Niederschlag gelöst und damit verfügbar gemacht. Wurzeln sind auch in der Lage, Kupfer durch Abgabe von Säure aus dem Boden herauszulösen. Dass Kupfer als essentielles Element eine besondere Stellung in der Entwicklung der Erdgeschichte eingenommen hat, liegt in der Evolution der Biosphäre. Die Urzeitatmosphäre schränkte die Bioverfügbarkeit des Kupfers durch eine reduzierende Atmosphäre stark ein. Die meisten Kupfer(I)-Verbindungen lagen in Form schwerlöslicher Mineralien (Halogenide, Chalcogenide) vor. Erst durch die massive Produktion von Oxidationsäquivalenten durch photosynthetisierende Organismen gelang die Umwandlung in wässrig (pH 7) lösliche Kupfer(II)-Verbindungen, infolgedessen die Cu^{II} -Ionen in den Stoffkreislauf aufgenommen werden konnten.

Mit einer Gesamtmenge von ca. 100 - 150 mg im Körper eines Erwachsenen ist Kupfer das dritthäufigste Spurenmetall im Organismus nach Zink und Eisen. Die Leber ist das zentrale Organ des Kupferstoffwechsels und der wichtigste Kupferspeicher des Organismus. Erhöhte Konzentrationen findet man aber auch in Muskeln, Herz und Nieren. Eine längerfristige Unterversorgung mit Kupfer (RDA-Wert: 1.5 - 3 mg) führt zu Kupfermangelerscheinungen wie Arterienchwäche, Leberstörungen und sekundären Anämien. Ein Defizit an Kupfer entsteht bei einer ausgewogenen Ernährung im Allgemeinen nicht. Kupfer kommt in Lebensmitteln vor allem in Innereien, Fischen, Schalentieren sowie in Nüssen, Kakao und in manchen grünen Gemüsen vor. Die Bioverfügbarkeit des mit der Nahrung aufgenommenen Kupfers beträgt etwa 10-70 %.[3b, 8]

1.3 Kupfer in Metalloproteinen

1.3.1 Überblick über kupferhaltige Metalloproteine

Von der Funktion her kann man zunächst zwei Hauptgruppen von kupferhaltigen Metalloproteinen unterscheiden: reine Elektronenübertragungs-Proteine und mit Sauerstoff oder dessen Metaboliten wechselwirkende Systeme. Vom strukturellen und spektroskopischen Standpunkt unterscheidet man drei verschiedene Typen von biologischen Kupfer-Zentren (Abb. 1.1).

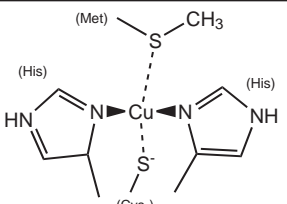
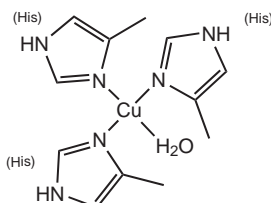
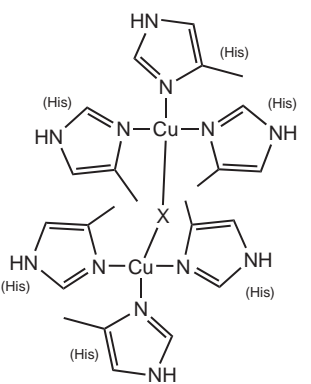
Typische Koordinationsgeometrie	Funktion, Struktur, spektroskopische Charakteristik
Typ 1 	"blaue" Kupferproteine z.B. Plastocyanin, Azurin; reversibler Elektronentransfer; stark verzerrt tetraedrische Struktur; intensiver LMCT-Übergang ($S^-_{Cys}-Cu^{II}$); schwache $^{63,65}Cu$ -Hyperfeinkopplung und g-Anisotropie; $Cu^{II}-S_{Cys}$ -Spindelokalisation
Typ 2 	"nichtblaues" Kupfer z.B. Galactose Oxidase, Amin Oxidase; O_2 -Aktivierung im Zusammenwirken mit organischen Coenzymen aus dem Cu^I -Zustand; planar mit schwacher zusätzlicher Koordination (Jahn-Teller-Effekt für Cu^{II}); schwache Absorption von Cu^{II} ; normales Cu^{II} -ESR
Typ 3 	Kupfer-Dimere z.B. Hemocyanin, Tyrosinase; O_2 -Transport und Aktivierung; verbrückendes Dimer, $Cu \cdots Cu$ -Abstand ~ 360 pm; nach O_2 -Aufnahme intensive Absorption bei 350 und 600 nm; LMCT-Übergänge $O_2^{2-}-Cu^{II}$; ESR-inaktive Cu^{II} -Form wegen antiferromagnetisch gekoppelten- d^9 -Zentren

Abbildung 1.1: Klassische Kupferzentren in Proteinen.

Daneben gibt es nicht klassische-Kupferzentren vom Typ Cu_A oder spezielle Kombinationen vom Typ 2/Typ 3-Trimeren (Abb. 1.2).[3b]

Typische Koordinationsgeometrie		Funktion, Struktur, spektroskopische Charakteristik
Typ (2+3)-Trimer		O ₂ -Aktivierung für Oxidase Funktion z.B. Ascorbat Oxidase und Laccase in Pflanzen; intensiver LMCT-Übergang (S ⁻ _{Cys} -Cu ^I); normale Cu ^{II} -ESR-Parameter
Cu _A		Reversibler Elektronentransfer z.B. N ₂ O-Reduktase, Cytochrom-c-Oxidase; gemischtvalenter Cu ^I Cu ^{II} -Zustand; verzerrt tetraedrische Koordination beider Cu-Atome, Cu-Cu-Abstand 240-250 pm; Absorption im nahen IR-Bereich; Spindelokalisation führt zu einem Sieben-Linien EPR-Signal
Cu _Z		Reduktion von N ₂ O zu N ₂ in der Denitrifikation; im Grundzustand liegt vermutlich die gemischtvalente Spezies Cu(II) ₁ Cu(I) ₃ vor mit einem Spin von 1/2 (ESR, DFT); die katalytisch aktive Form ist jedoch Cu(I) ₄ ; verzerrt tetraedrische Umgebung des μ ₄ -Sulfids; starke Cu _Z -N ₂ O Rückbindung
MT-Cu	diverse Zentren	Regulations-, Speicher- und Transport-Form z.B. CUP2; Metallothionein (MT), Cu-Transport-ATPase; cysteinreiche Bindungsstellen

Abbildung 1.2: Nicht-Klassische Kupferzentren in Proteinen.

1.4 Kupferhaltige Elektronentransfer-Proteine

Redoxreaktionen bilden die Grundlage vieler biochemischer Prozesse und deshalb existieren zahlreiche Metalloproteine, die in der Lage sind, aus den aktiven Zentren heraus Redoxäquivalente bereitzustellen. Metalle sind ideal für eine derartige Funktion geeignet, denn das Wechseln der Oxidationsstufe ist ein typisches Charakteristikum der Chemie dieser Elemente. Eines der wichtigsten Redoxpaare ist aufgrund der guten Bioverfügbarkeit des Metalls und des biologisch günstigen Potentialbereiches von 0.0 - 0.6 V vs. NHE daher Cu^{I/II}. Durch geeignete Ligandierung der Kupferionen mit schwefel-, stickstoff- und sauerstoffhaltigen Donorsystemen gelang es der Natur, das Potentialfenster in einem weiten Bereich zu variieren bzw. sehr exakt an notwendige biochemische Redoxprozesse anzupassen. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass insbesondere die koordinierende Thiolat- (R-S⁻) und die neutrale Thioether-Donorfunktion (R-S-R') der Aminosäuren Cystein und Methionin die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften dieser Systeme bestimmen und großen Einfluss auf den Cu^{I/II}-Potentialbereich der Elektronentransferzentren besitzen.

Um Energieverluste während des Elektronentransferprozesses zu minimieren, sind die metallbindenden Bereiche in elektronenübertragenden Proteinen deshalb so maßgeschneidert, dass die strukturelle Reorganisation bei Variation der Oxidationsstufe minimal ist. Dies hat eine sehr niedrige Aktivierungsenergie für den entsprechenden Redoxvorgang zur Folge. Die Elektronen können über weite Strecken (>1000 pm) hinweg transportiert werden, was für das Funktionieren vieler Prozesse von entscheidender Bedeutung ist. So ist das $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Redoxpaar an Elektronentransferketten (Photosynthese) beteiligt oder dient als Elektronenreservoir für in der Nachbarschaft stattfindende Redoxreaktionen.

1.4.1 Typ 1-Zentren in blauen Kupferproteinen

Eine wichtige Klasse von Proteinen, die Elektronenübertragungsreaktionen durchführen, sind die sogenannten Blauen Kupferproteine. Dazu gehören die zwei bekanntesten Vertreter, das Plastocyanin und das Azurin, aber auch z.B. das Amicyanin oder das Stellacyanin. Plastocyanin fungiert als Elektronentransferzentrum zwischen dem Photosystem I und II in der Photosynthese einiger Cyanobakterien, grüner Algen und aller höheren Pflanzen. Das Azurin ist dagegen für den Ladungstransfer im periplasmatischen Raum oder zwischen einzelnen membrangebundenen Redoxpartnern einer Vielzahl Gram-negativer Bakterien verantwortlich.[11] Das aktive Zentrum der Blauen Kupferproteine in Plastocyanin oder Azurin ist bereits Anfang der neunziger Jahre mit Hilfe der Proteinkristallographie detailliert strukturell charakterisiert worden. Kristallstrukturanalysen ergaben

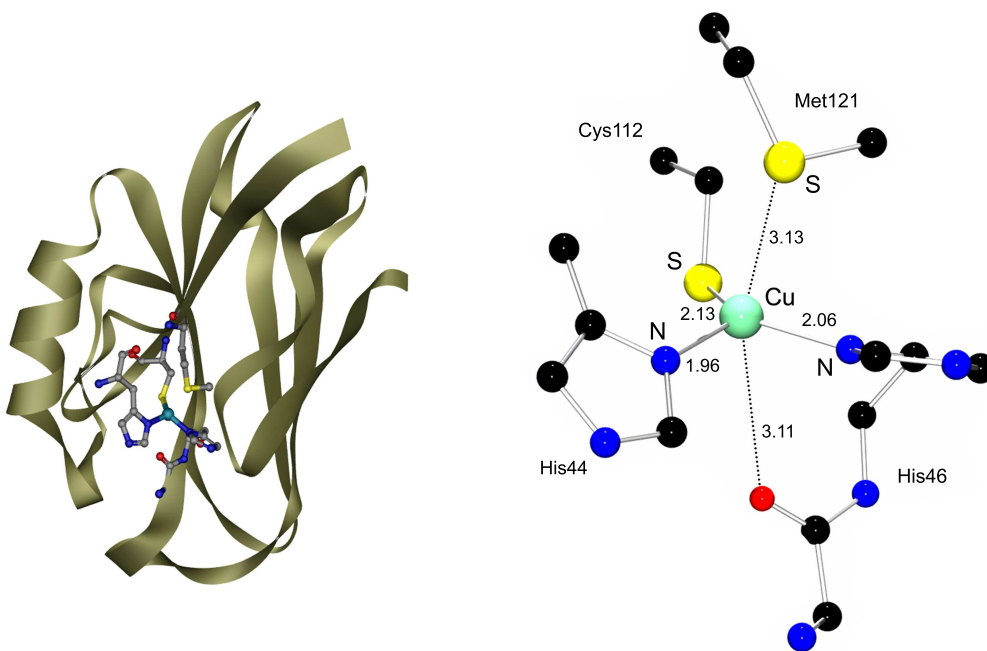


Abbildung 1.3: Kristallstruktur und aktives Zentrum des Azurin (oxidiertes Zustand) aus *Alcaligenes denitricans*[12c] (Atomabstände in Å).

eine stark verzerrt tetraedrische Umgebung des Metallzentrums, wobei die Tetraederwinkel um bis zu 22° von der idealen Tetraedergeometrie (109.5°) abweichen können. Fest koordiniert sind zwei Histidin-Reste und ein Cysteinat-Ligand in einer typisch für Cu^{I} -Metallzentren annähernd trigonal-planaren Anordnung, wobei das Kupferatom mit 0.1 \AA im Azurin und 0.4 \AA im Plastocyanin etwas außerhalb der $\text{N}(\text{His})_2\text{S}$ -Ebene liegt. Hinzu kommt ein schwach gebundener Methionin-Rest, welcher die stark verzerrt tetraedrische Umgebung komplettiert (3+1-Koordination). Im Azurin ist zusätzlich ein axial sehr schwach gebundenes Carbonyl-Sauerstoffatom eines Histidin-Restes vorhanden (3+1+1-Koordination) (Abb. 1.3).[12] Daneben findet man in der Laccase, im Ceruloplasmin und einigen Azurin-Mutanten eine reine trigonal planare Koordinationsumgebung des Cu^{II} -Zentrums (3-Koordination) ohne Methionin- und Carbonylsauerstoff-Liganden.[13]

Die am häufigsten anzutreffende stark verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie (3+1-Koordination) wird durch die Proteinhülle fixiert und stellt einen Kompromiss (entastischer Zustand) zwischen einerseits $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{d}^{10})$ mit einer häufig tetraedrischen Koordination und 'weichen' S-Liganden und andererseits $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{d}^9)$ mit bevorzugter quadratisch-planarer Geometrie und 'harten' N-Liganden dar. Die verzerrte Anordnung am Metall liegt damit vermutlich nahe an der Übergangszustands-Geometrie zwischen der tetraedrischen und planaren Energieminimum-Konfigurationen der beiden beteiligten Oxidationsstufen, wodurch die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung erhöht wird.[3b] Das ungewöhnliche Verhalten der Typ 1-Kupferzentren ist vor allem auf den Cysteinat-Liganden zurückzuführen. Die intensive Lichtabsorption (600 nm , $\epsilon > 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der oxidierten Form ist dem Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) $\text{S}^-_{\text{Cys}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ zuzuordnen. Die Cu-S_{Cys} -Bindung zeigt mit der relativ kurzen Bindungslänge von 2.13 \AA einen starken kovalenten Charakter. Dies führt im EPR-Spektrum des ungepaarten Elektrons (Cu^{II} , d^9) mit den magnetisch nicht sehr verschiedenen Kupferisotopen ^{63}Cu und ^{65}Cu zu deutlich geringerer Hyperfeinaufspaltung als bei normalen Cu^{II} -Zentren (Typ 1: $g_{\parallel} = 2.226$, $g_{\perp} = 2.05$, $A_{\parallel} = 63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, normales $\text{Cu}(\text{II})$ in z.B. CuCl_4^{2-} : $g_{\parallel} = 2.221$, $g_{\perp} = 2.040$, $A_{\parallel} = 164 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Jedoch auch schon im reduzierten Zustand gibt das Cysteinat-Schwefelatom Ladung an das Metallzentrum ab, was sich in einer Delokalisation des Spins vom Metall zum Cysteinat-Schwefelzentrum manifestiert und mittels ESR/ENDOR nachgewiesen wurde.[14] Von besonderem Interesse war die strukturelle Untersuchung der reduzierten Form der blauen Kupferproteine, was im Fall des Plastocyanins bei höheren pH-Werten (pH 7.8) gelang. Hier hat das Kupfer eine sehr ähnliche Umgebung, wobei lediglich eine leichte Verlängerung der Cu-N_{His} -Bindungen im Vergleich zum oxidierten Protein auftritt (2.13 vs. 2.39 \AA). Dies spiegelt noch einmal die relativ geringe Reorganisationsenergie der beiden Oxidationszustände wider.[3a]

Der Potentialbereich $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ von Proteinen mit Typ 1-Kupferzentren liegt zwischen 0.18 und 1 V vs. NHE.[11, 15] Verantwortlich für die relativ hohen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potentiale sind neben

der besonderen Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch die 'weichen' Schwefel-Liganden (Met, Cys) die Cu^{II} -destabilisierende Abweichung von der quadratisch-planaren oder -pyramidalen Konfiguration. Dabei üben die axial gebundenen Liganden einen erheblichen Einfluss auf das $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potential aus. So führte die isostrukturelle Substitution von Methionin durch Selenoether, Alkoxyalkane, perfluorierte Thioether und Alkylgruppen - entsprechend dem zunehmenden hydrophoben Charakter der Substituenten - zum Anstieg des $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potentials um bis zu 150 mV. Die Substitution wirkte sich jedoch gering auf die ESR- und UV/Vis-Spektren aus. Dagegen ergab die Substitution von Cystein durch Selenocystein deutliche Veränderungen der ESR- und UV/Vis-Spektren bei nur geringen Auswirkungen auf das Reduktionspotential des Kupferzentrums.[17] Solomon et al. zeigten in DFT-Studien, dass die Variation der Cu-S_{Met} -Bindungslänge das $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potential um bis zu 1 V beeinflussen kann.[18] Genauere DFT-Untersuchungen von Ryde et al. relativierten diese Aussage und ergaben nur einen geringen Einfluss der Cu-S_{Met} -Bindungslänge (ca. 70 mV).[19] Zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und dem Cu^{II} -Zentrum wurden zunächst keine nennenswerten kovalenten, sondern nur ionische Bindungsanteile festgestellt.[20] Neuste Röntgenstrukturdaten zufolge variiert die Cu-O_{Gly} -Bindungslänge jedoch stärker als bisher angenommen (2.5 bis 6 Å). Auf der Grundlage dieser neusten Strukturdaten zeigten Jensen et al., dass mit einer Verlängerung der Cu-O_{Gly} -Bindung eine Erhöhung des Reduktionspotentials einhergeht.[15]

Interessanterweise stellte sich bei der Strukturaufklärung des aktiven Zentrums von Plastocyanin bei niedrigen pH-Werten (pH 3.8) heraus, dass einer der Histidinliganden protoniert wird und vom Kupferzentrum dissoziiert. Gleichzeitig verkürzt sich die Bindung zwischen Kupfer und Methionin auf 2.5 Å. Dies erklärt frühere Beobachtungen, wonach das Reduktionspotential des Proteins vom pH-Wert abhängt.[3a]

1.4.2 Das zweikernige Cu_A -Zentrum

Das in der Natur vorkommende Cu_A -Zentrum ist eines der am intensivsten untersuchten und charakterisierten Elektronentransfer-Systeme. Es wirkt als Elektronentransferzentrum in der Cytochrom-c-Oxidase (CcO), einer terminalen Oxidase der Atmungskette eukaryotischer Mitochondrien und einiger aerober Bakterien, und in der Distickstoffoxid-Reduktase (N_2OR) denitrifizierender Bakterien.[16]

Einkristallstrukturanalysen der vollständigen Enzyme aus *Paracoccus denitrificans*[21], *Thermus thermophilus*[22] und Rinderherzmitochondrien[23] konnten den Aufbau des Cu_A -Zentrums eindeutig klären und vorangegangene EXAFS-Ergebnisse bestätigen, die erstmals eine Cystein-Verbrückung beider Kupferatome im aktiven Zentrum nachweisen konnten.[86] Demzufolge ist das Cu_A -Zentrum eine zweikernige, fast planare, rhombische Cu_2S_2 -Kupfereinheit, deren Kupferionen an je einen Histidinrest koordiniert und durch die Schwefelatome von zwei Cysteinresten überbrückt sind. Zusätzlich sind in axialer Position schwach gebundene Liganden wie das Thioether-Schwefelatom von Methionin und die

Carbonyl-Sauerstoffatome von Isoleucin, Histidin und Glutamat vorhanden (Abb. 1.4). ENDOR- und ESR-Untersuchungen an natürlichen Cu_A -Zentren und mit ^{15}N -Histidin angereicherten Proben ergaben unter Berücksichtigung der $^{63,65}\text{Cu}$ -Kopplung, dass beide Kupfer-Atome in einem gemischtvalenten $\text{Cu}^{+1.5}$ -Zustand mit einem zwischen den Metall-Atomen vollständig delokalisierten Elektron vorliegen (Class III). Das gemessene und anhand von Modellverbindungen berechnete Sieben-Linien-ESR-Spektrum konnte nur mit der Wechselwirkung eines Elektronenspins mit zwei äquivalenten Kupfer-Kerspins ($I = 3/2$) interpretiert werden.[11, 25] Die Austauschkopplung der beiden Kupferatome, die einen geringen Abstand von 2.4 - 2.5 Å besitzen, erfolgt nur zum Teil über die Cystein-Schwefel-Brücken. Eine direkte σ -Cu-Cu-Bindung gilt mit Hilfe von kombinierten UV/Vis-, MCD-, XAS- und DFT-Untersuchungen jedoch weitgehend als gesichert. Die spektroskopischen Eigenschaften von Cu_A -Zentren unterscheiden sich deutlich von blauen Typ 1-Kupferzentren. Sie zeichnen zwei $\text{S}^-_{\text{Cys}} \rightarrow \text{Cu}$ LMCT-Banden (ca. 480 und 540 nm) sowie ein $\text{Cu}_{(\psi)} \rightarrow \text{Cu}_{(\psi^*)}$ -Übergang (Übergang von Cu-Cu bindenden zu antibindenden Molekülorbitalen des Class III gemischtvalenten Systems) im nahen IR-Bereich (ca. 780 nm) aus.[26] In der CcO oder N_2OR ist das Cu_A -Zentrum für die Übernahme und Weiterleitung von Elektronen zwischen Metall-Cofaktoren unterschiedlicher Proteinuntereinheiten verantwortlich, die im letzten Schritt Sauerstoff zu Wasser bzw. Distickstoffoxid zu Stickstoff reduzieren. Dabei wird das Cu_A -Zentrum reversibel aus dem gemischtvalenten $[\text{Cu}^{+1.5}\text{-Cu}^{+1.5}]$ -Zustand in die $[\text{Cu}^{+1}\text{-Cu}^{+1}]$ -Form überführt. Das Redoxpotential für diese Redoxreaktion liegt im Bereich von 260 mV vs. NHE, wobei die axialen Liganden im Cu_A -Zentrum einen im Vergleich zu den blauen ET-Zentren weit geringeren Einfluss auf

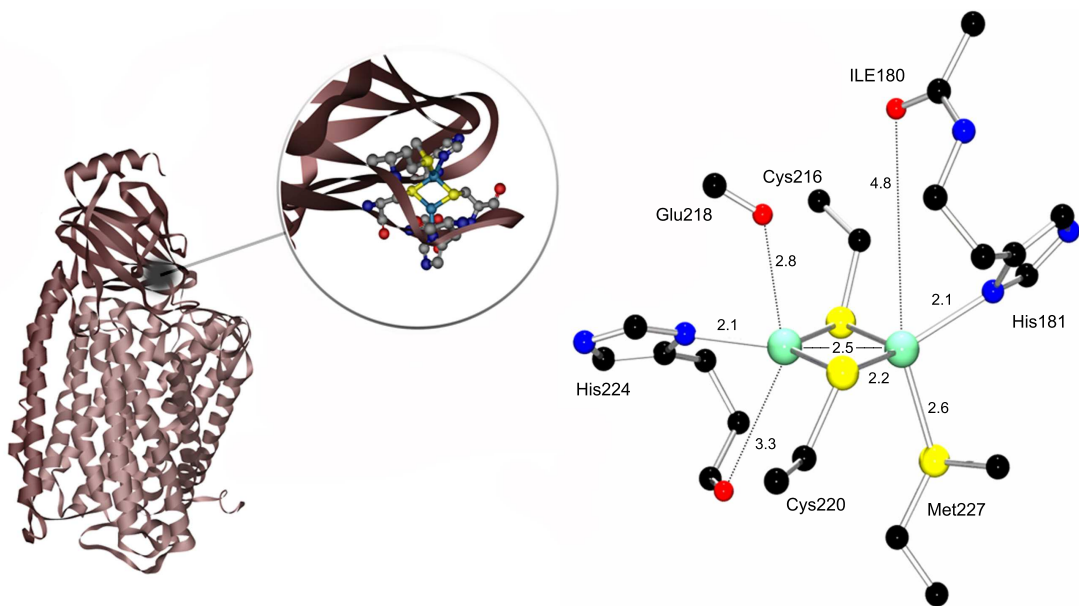


Abbildung 1.4: Zwei Untereinheiten der Cytochrom-c-Oxidase sowie das Cu_A -Zentrum aus *Paracoccus denitrificans*[21] (Atomabstände in Å).

das Potential besitzen. Beispielsweise zeigen einander entsprechende Mutationen am konservierten, axial gebundenen Methioninrest im blauen Kupferprotein und im Cu_A-Azurin, dass das Methionin am Cu_A-Zentrum das Potential um weniger als 25 mV.[27] Gleichzeitig ergaben Untersuchungen an biosynthetischem Azurin mit einem Cu_A-Zentrum eine um den Faktor drei größere Elektronentransferrate (k_{ET}: 650 ± 60 s⁻¹ vs. 250 ± 20 s⁻¹).[11, 28] Im direkten Vergleich mit den blauen Kupfersystemen ist das Cu_A-Zentrum das effizientere ET-Zentrum. Der zweikernige Aufbau mit der rautenförmigen Cu₂S₂-Einheit ist in der Lage, die strukturelle Reorganisationen bei Änderungen der Oxidationsstufe zu minimieren und Reduktionspotentialänderungen durch Variation der axialen Liganden sehr genau zu steuern.

1.5 Sauerstoffaktivierung mit Kupferproteinen

Sauerstoffaktivierende Kupferproteine katalysieren eine ganze Reihe elementarer Stoffwechselreaktionen und zählen damit zu den biologisch wichtigsten Metalloenzymen.[3b] Sie sind z.B. an der reversiblen Disauerstoff-Koordination (Hämocyanin), an der mit der Oxidation von Substraten gekoppelten Zwei-Elektronen-Reduktion zu Peroxid (Amin-, Galactose- und Catechol-Oxidase), an der Aktivierung zur Hydroxylierung (Dopamin-β-Hydroxylase, Peptidylglycin-α-hydroxylierende Monooxygenase, Tyrosinase und partiikuläre Methan-Monooxygenase) und an der mit der Substratoxidation einhergehenden Vier-Elektronen-Reduktion zu Wasser (Laccase, Ascorbat-Oxidase, Caeruloplasmin und Fet3p) sowie an Protonen-Pumpen (Cytochrom-c-Oxidase) beteiligt.[29] Die Aktivierung von Disauerstoff durch Kupferproteine verläuft über Sauerstoff-Zwischenstufen, die oft

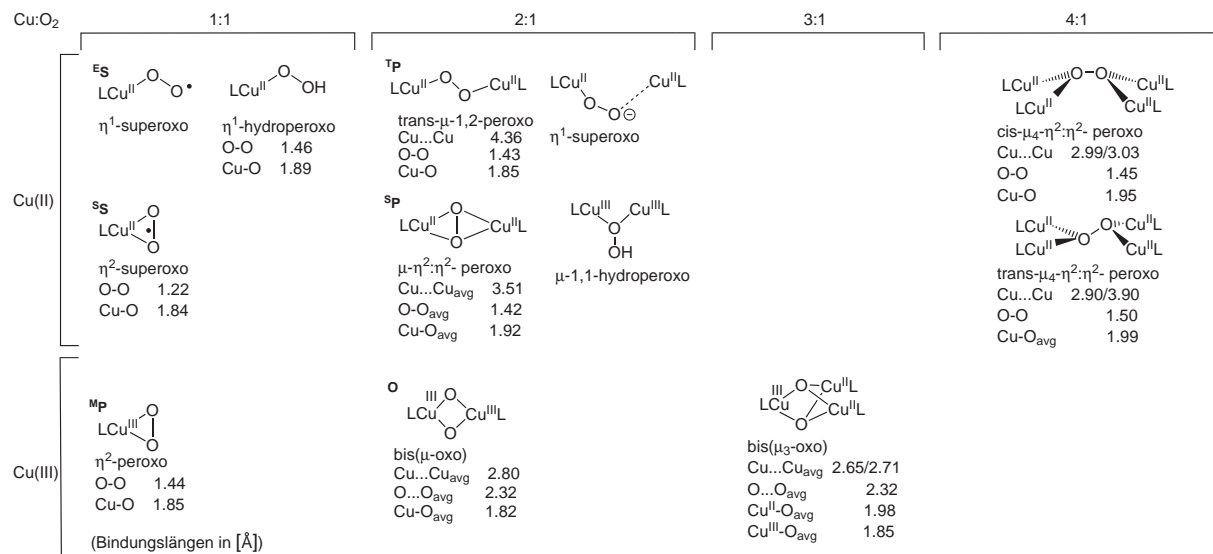


Abbildung 1.5: Übersicht über bekannte und charakterisierte Cu_nO_m-Spezies.

ungewöhnliche spektroskopische, geometrische und elektronische Strukturen aufweisen. Mit einer Vielzahl von Kupfer-Modellkomplexen ist es gelungen, eine ganze Reihe von Sauerstoffspezies zu charakterisieren, die als Intermediate in Stoffwechselvorgängen nachgewiesen wurden oder vermutet werden (Abb. 1.5).[30] Die spektroskopische und quantenmechanische Untersuchung dieser Zwischenstufen hat Beziehungen zwischen geometrischen und elektronischen Strukturen und der Funktion aufzeigen können, und detaillierte Abläufe des Reaktionsverlaufs konnten für die reversible Bindung von Sauerstoff, die Hydroxylierung und die H-Atom-Abspaltung von unterschiedlichen Substraten sowie die reduktive Spaltung der O-O-Bindung bei der Bildung von Wasser entwickelt werden.[30a] In der Regel wird das Kupferzentrum (Typ 2/3-Kupferzentren) dieser Metalloenzyme von stickstoff- und sauerstoffhaltigen Liganden (Histidin, Wasser oder Hydroxid) koordiniert (vgl. Abbildung 1.1). Es gibt jedoch auch Ausnahmen wie bei der Dopamin β -Hydroxylase und der Peptidylglycin α -hydroxylierenden Monooxygenase, die einen koordinierenden Methionin-Liganden am Kupferzentrum besitzen.

1.5.1 Die Dopamin- β -Hydroxylase und die Peptidylglycin- α -Monooxygenase

Neben den Elektronentransferzentren findet man auch in einigen sauerstoffaktivierenden Kupferzentren wie der Dopamin- β -Hydroxylase (D β H) und der Peptidylglycin- α -hydroxylierenden Monooxygenase (PHM) eine schwefelreiche Koordinationsumgebung des Metallzentrums. Die Dopamin- β -Hydroxylase und Peptidylglycin- α -hydroxylierenden Monooxygenase sind in der Lage, Sauerstoff zu binden und zu spalten, um aliphatische Substrate zu hydroxylieren.

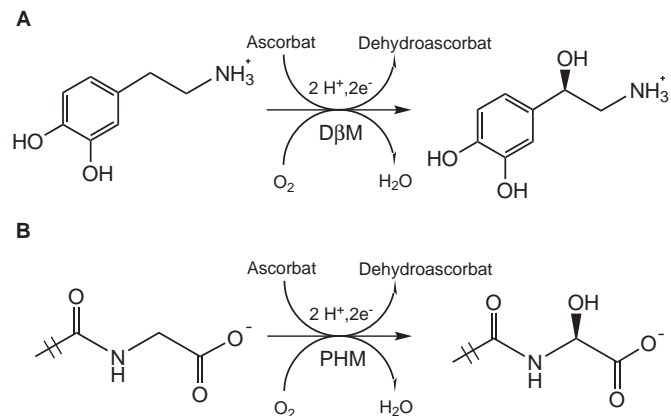


Abb. 1.6: Katalytische Reaktion der D β M (A) und PHM (B).

Dabei ist D β H für die Biosynthese der Catecholamine, einer wichtigen Klasse von Neurotransmittern, von zentraler Bedeutung. Es katalysiert die Umwandlung von Dopamin zu Noradrenalin, einer Vorstufe des Adrenalins.[31, 33] PHM ist zusammen mit der Peptidylglycin- α -amidierenden Lyase (PAL) Bestandteil der bifunktionalen Peptidylglycin- α -amidierenden Monooxygenase (PAM). Dieses Enzym ist für die Biosynthese einer weiteren Gruppe von Neurotransmittern und Hormonen zuständig, den Peptidamiden (Abb. 1.6).[32, 33] Die Struktur des katalytischen Kerns (PHMcc) der PHM konnte sowohl in einer oxidierten[34] wie auch einer reduzierten Form[35] aufgeklärt werden. Es besitzt zwei Kupferzentren, das Cu_M- und das Cu_H-Zentrum (auch als Cu_B und Cu_A bezeichnet), die einen Abstand von ca. 11 Å besitzen. In der oxidierten Form ist

das Cu_M von zwei Histidinliganden, einem Methionin- sowie einem schwach gebundenen Wasser- oder Hydroxid-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Das Kupferatom im Cu_M -Zentrum gleicht, bis auf einen fehlenden Cysteinat-Liganden, den klassischen Kupferzentren des Typs 1, die üblicherweise Elektronentransfer-Funktionen übernehmen. Das Cu_H -Zentrum ist ausschließlich von drei Histidinliganden (äquatoriale Lage) quadratisch-pyramidal koordiniert und besitzt zwei Koordinationslücken (Abb. 1.7). Es gehört damit zu den klassischen Typ 2-Kupferzentren. In der reduzierten Form bleibt der Cu_M - Cu_H -Abstand fast unverändert (10.4 vs. 10.6 Å). Die Koordinationsumgebung der beiden Kupferzentren ist ebenfalls gleich, jedoch nimmt die Cu_M - S_{Met} -Bindungslänge signifikant ab (EXAFS-Daten: 2.25/2.8 Å; X-Ray: 2.27/2.45 Å), was auf eine deutliche Stabilisierung der reduzierten Form durch den Methionin-Liganden hindeutet. Die Proteinstruktur der $D\beta\text{H}$ ist nicht bekannt. EXAFS-Untersuchungen wie auch eine Übereinstimmung der Primärstruktur beider Enzyme in einem Bereich, zu dem auch die Kupferliganden gehören, deuten allerdings daraufhin, dass die aktiven Zentren von PHM und $D\beta\text{H}$ strukturell analog aufgebaut sind.[36] Um den Katalysemechanismus der PHM zu entschlüsseln, wurden intensive Untersuchungen mit EXAFS- und ESR-Techniken sowie kinetische-, fluoreszenzspektroskopische und theoretische Studien durchgeführt. Die Bindung von Sauerstoff und die Reaktion mit dem Substrat findet ausschließlich am Cu_M -Zentrum statt. Das Cu_H -Zentrum stellt das für die Reaktion notwendige Redoxäquivalent dem Cu_M -Zentrum zur Verfügung. Es wird angenommen, dass die Reaktion durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Substrat (dem Benzylwasserstoffatom in $D\beta\text{H}$ oder dem α -Wasserstoffatom in PHM), über einen bislang nicht beobachteten Hydroperoxid- Cu_M^{II} -Komplex abläuft. Das

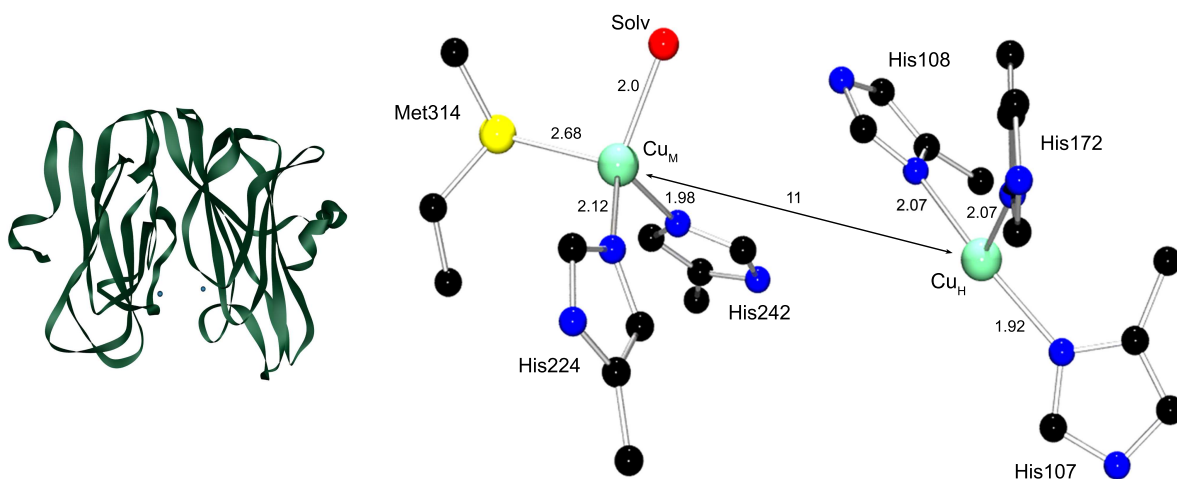


Abbildung 1.7: Kristallstruktur und aktives Zentrum einer tierischen PHM im oxidierten Zustand[34] (Atomabstände in Å).

zweite zur Bildung des Hydroperoxids benötigte Elektron stammt vom Cu_H . Da ESR-Untersuchungen keine magnetische Kopplung der beiden Kupfer-Zentren zeigten, ist die Existenz einer festen Ligandenbrücke unwahrscheinlich, daher ist der Transportmechanismus des zweiten Elektrons zum Cu_M unklar. Es wurde vorgeschlagen, dass entweder ein neuer Pfad für die Elektronenübertragung gebildet wird, indem Substratmoleküle die beiden entfernten Kupferatome verbrücken, oder dass die Reaktion über eine O_2 -Reduktion zu Superoxid am Cu_H - und einen Superoxid-Channeling zum Cu_M -Zentrum abläuft. Auch bezüglich der Reihenfolge des Elektronentransfers zwischen beiden Kupferzentren und der Wasserstoffabstraktion vom Substrat während der Katalyse gibt es unterschiedliche Auffassungen.[37]

Kürzlich wurde die Struktur einer PHM, in der an das Cu_M gleichzeitig ein Substratana-
logon sowie eine Sauerstoffspezies koordinieren, bestimmt (präkatalytischer Zustand).[38]
Der Cu_M -O-O Winkel von 110° und die O-O Bindungslänge von 1.23 \AA ist nur mit einem end-on η^1 - Cu^{II} -Superoxo- (vgl. Tabelle 1.5) oder Cu^{I} - O_2 -Adukt, aber nicht mit einer Kupfer-Peroxo- oder Hydroperoxo-Spezies vereinbar, welches an das Kupferatom im Cu_M bindet. Der erste Schritt der Katalyse ist demnach vermutlich der Transfer eines Elektrons vom Cu_H -Zentrum und die Bildung einer Cu_M^{I} -Superoxo-Spezies, die das Substrat unter H-Abstraktion angreift. Wahrscheinlicher ist jedoch die Übertragung eines Elektrons und Protons gefolgt von der Bildung einer Cu_M^{II} -Hydroperoxo-Spezies, die unter O-O Bindungsspaltung schließlich zu der reaktiven Kupfer-Oxo-Spezies $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}\cdot\}$ bzw. $\{\text{Cu}^{\text{III}}\text{=O}\}$ umlagert und die Hydroxlierung einleitet.[37] Jüngste experimentelle Ergebnisse von Karlin et al. stützen diese Ergebnisse (vgl. Kap. 1.6.4).[39]

So scheint insgesamt die Zuordnung der unterschiedlichen Funktionen der Kupferzentren - zum einen als Sauerstoff-Bindungsstelle und Ort des Wasserstofftransfers, zum anderen als Elektronenreservoir - gesichert, der genaue Ablauf der Reaktion zwischen den beiden Kupferzentren ist aber bisher nicht genau bekannt. Auch die genaue Funktion und der Einfluss der koordinierenden S(Met)-Donorgruppe auf die Bildung der reaktiven Sauerstoff-Spezies am Cu_M -Zentrum ist unklar.

1.6 Stand der Forschung

Die Synthese, Charakterisierung und Untersuchung niedermolekularer Modellverbindungen für Kupfer-Schwefel-Metalloproteine hat in den letzten Jahren enorm an Bedeutung und Aufmerksamkeit gewonnen. So konnte eine Vielzahl von Kupferkomplexen mit stickstoff-, thiolat- und thioether-haltigen Ligandensystemen synthetisiert werden, die als biomimetische Modellkomplexe für das Typ 1-Kupferzentrum, das Cu_A -Zentrum sowie die PHM und $D\beta\text{H}$ angesehen werden können. Es existieren jedoch nur wenige Modellsysteme, welche die strukturell-konstitutiven Besonderheiten, die spektroskopischen und redoxchemischen sowie katalytischen Eigenschaften der natürlichen Vorbilder vergleichbar

wiedergeben.

Im Folgenden soll ein kleiner Überblick über die wichtigsten Modellkomplexe gegeben werden. Das gesamte weitreichende Spektrum der synthetisierten und charakterisierten Modellsysteme ist in zahlreichen Reviewartikeln zusammengestellt.[40]

1.6.1 Modellkomplexe für das Typ 1-Kupferzentrum

Den Durchbruch in der Synthese von Kupfer(II)-Modellkomplexen für das Typ 1-Kupferzentrum gelang Kitajima et al. mit der Darstellung der Verbindung TpCuSR ($\text{Tp} = \text{Tris}(3,5\text{-diisopropylpyrazolyl})\text{hydroborat} = \text{HB}(\text{pz})_3^-$, $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**Ki1**), CPh_3 (**Ki2**)) (Abb. 1.8).[41] Eine Kristallstruktur existiert jedoch von dem Komplex **Ki1**. Der tripodal aufgebaute, sterisch anspruchsvolle Pyrazolylborat-Ligand stabilisiert das Cu^{II} -Atom mit einem N_3S -Donorsatz in einer trigonal-pyramidalen Koordinationsgeometrie. Die kurze Cu-S-Bindungslänge von 2.18 Å, das axiale ESR-Spektrum mit einer kleinen Hyperfeinaufspaltung sowie eine LMCT-Absorptionsbande bei ca. 600 nm sind die wesentlichen Merkmale mit biomimetischem Modellcharakter. Jedoch gibt es auch vier deutliche Unterschiede zu den Vorbildern aus der Natur: der $\text{N}(\text{His})_2\text{S}(\text{Met})$ -Donorsatz ist durch den anionischen Liganden $\text{HB}(\text{pz})_3^-$ ersetzt, die Thiolat-Donorfunktion des Cystein-Liganden wird durch $\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^-$ bzw. Ph_3CS^- modelliert, das Redoxpotential $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ liegt bei ca. -0.340 vs. NHE und die Koordinationsumgebung des Cu^{II} -Zentrums tendiert deutlich Richtung trigonal-pyramidal. Trotz dieser signifikanten Abweichungen konnten tiefgreifende DFT-, MCD-, XAS- und Resonanz Raman-Untersuchungen den guten spektroskopischen und teilweise strukturellen Modellcharakter bestätigen sowie die wesentlichen Unterschiede herausstellen. Im Vergleich zum Plastocyanin und Azurin besitzt die Cu-S-Bindung im Modellkomplex deutlich größere kovalente Bindungsanteile (52 % S p vs. 38 % S p), zugleich führt die Konstitution des tripodalen anionischen Pyrazolyliganden zu einer trigonal-pyramidalen Koordinationsumgebung und damit zu Unterschieden im UV/Vis-Spektrum. Zwei weitere eindrucksvolle Modellkomplexe auf der Basis von sterisch anspruchsvollen β -Diketiminat-Liganden ($2,4\text{-}(\text{iPr}_2\text{phimdo})_2\text{p}^-$) stammen aus dem Arbeitskreis von Tolman. Die Umsetzung von $\text{K}[2,4\text{-}(\text{iPr}_2\text{phimdo})_2\text{p}]$ mit CuCl_2 und anschließende Umsalzung mit NaSCPh_3 führte zu dem einkernigen Komplex **To1** mit terminal koordinierendem Ph_3CS^- -Anion (Abb. 1.8).[42, 44] Hier ist das Cu^{II} -Atom fast trigonal-planar koordiniert und liegt ca. 0.2 Å oberhalb der N_2S -Ebene. Die wesentlichen Strukturparameter wie die Cu-N- sowie Cu-S-Bindungslängen liegen mit 1.9 Å und 2.1 Å genau im Bereich der bekannten Typ 1-Kupferzentren (z.B. Azurin, Laccase; vgl. Kap. 1.4.1). Übereinstimmende ESR- ($g_{\parallel} = 2.17$, $A_{\parallel} = 111 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) und UV/Vis-Spektren (600, 749 nm) vervollständigen den besseren Modellcharakter für die trigonal-planaren Systeme (z.B. in der Laccase). Deutliche Abweichungen sind mit -0.18 V vs. NHE im $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Redoxpotential zu finden, zumal trigonal-planare Typ 1-Kupferzentren die höchsten Redoxpotentiale mit $> 0.7 \text{ V}$ vs. NHE besitzen. Der Modellkomplex zeigt damit sehr

gute spektroskopische und strukturelle Übereinstimmungen mit den natürlichen Vorbildern, jedoch geben Raman-Messungen zusammen mit den Redoxeigenschaften deutliche Hinweise auf wesentliche Unterschiede in der elektronischen Struktur des Modellkomplexes.

Mit der Verbindung **To2** (Abb. 1.8) gelang die Synthese des ersten Modellkomplexes mit einem N_2SS^* -Donorsatz, der über eine Thiolat(S)- und Thioether(S*)-Donorfunktion verfügt.[43, 44] Die Koordination am Cu^{II} -Zentrum ist abgeflacht tetraedrisch und mit einem Winkel von 55.10° zwischen der N_2Cu - und S_2Cu -Ebene deutlich in Richtung quadratisch-planar verzerrt, was zu unverkennbaren strukturellen Unterschieden im Vergleich zum klassischen Typ 1-Kupferzentren führt (Verzerrungen dieser Art findet man in 'Typ 1.5'-Zentren z.B. einigen Azurin-Mutanten und Nitrit-Reduktasen[45]). Als Folge der geometrischen Verzerrung sowie der längeren Cu-S-Bindung (Cu-S/S*: 2.24/2.40, Cu-N: 1.95/1.98 Å) weist das ESR-Signal ($g_{||} = 2.17$, $A_{||} = 98 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) und ein Shift der S→Cu LMCT-Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum (691 nm) deutliche Übereinstimmungen zu 'Typ 1.5'-Kupferzentren auf. Das Redoxpotential von **To2** liegt mit -0.20 V vs. NHE im Bereich von **To1** und damit weit von den biologischen Zielvorgaben entfernt. Mit Hilfe des tripodalen Liganden $N_2(\text{StBu})_2$ ($N_2(\text{StBu})_2$ =bis[2-(tert-butylthio)benzyl](2-pyridylmethyl)amin) gelang Belle et al. die Synthese der Komplexe $[Cu^I(N_2(\text{StBu})_2)](\text{OTf})$ (**Be1**) sowie $[Cu^{II}(N_2(\text{StBu})_2)](\text{OTf})_2$ (**Be2**) (Abb. 1.8).[46] Im Komplex **Be1** liegt eine

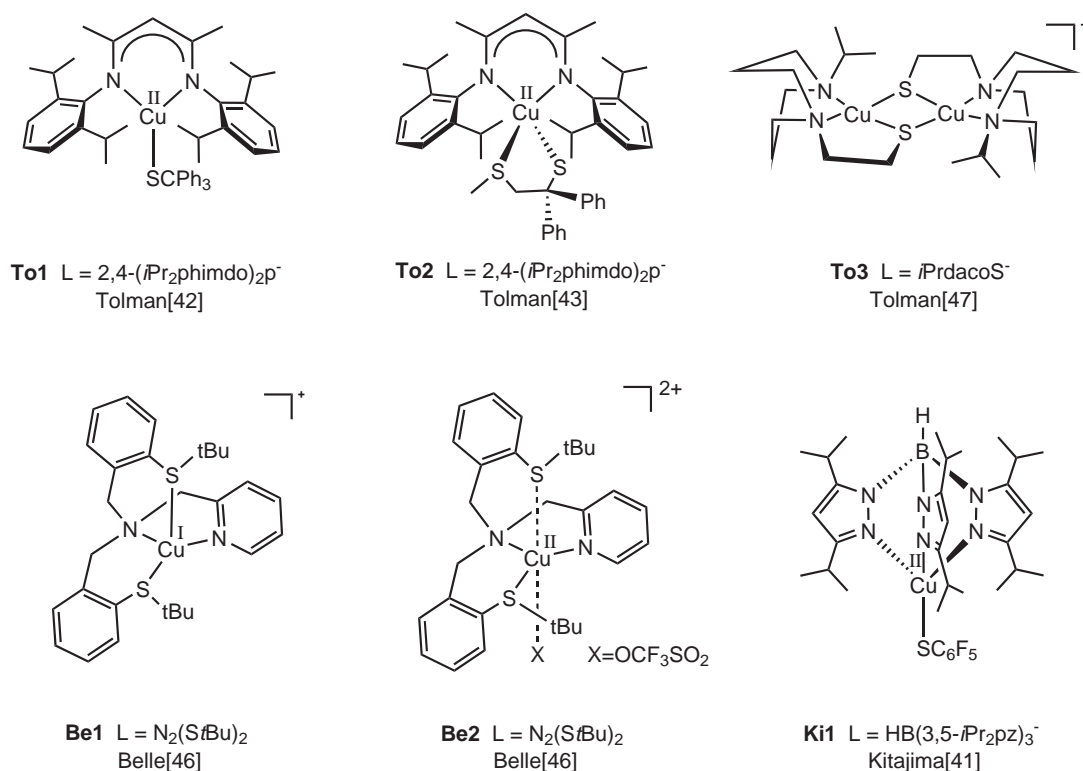


Abbildung 1.8: Schwefel-Kupfer-Modellkomplexe für Typ 1-Kupferzentren und für das Cu_A -Zentrum.

verzerrt tetraedische Koordination vor mit Cu-S-Bindungslängen von ca. 2.25 Å. In **Be2** komplettiert das axial gebundene Sulfonat-Anion sowie ein äquatorial koordinierendes Wassermolekül die gestreckte oktaedrische Koordinationsgeometrie des Cu^{II}-Zentrums. Die Cu-S-Bindungslängen sind hier mit 2.35 Å für das äquatorial und 2.76 Å für das axial gebundene Thioether-Schwefel-Atom untereinander deutlich unterschiedlich und im Vergleich zu **Be1** signifikant länger. Im Gegensatz zu den Modellkomplexen von Kitajima und Tolman gibt es keine spektroskopischen, magnetochemischen sowie kaum strukturelle Beziehungen zu den klassischen Typ 1-Kupferzentren. Cyclovoltammetrische Studien ergaben jedoch einen Ein-Elektronen-Transfer-Mechanismus in der Oxidation von **Be1** zu **Be2**, vergleichbar zu den Typ 1-Kupferzentren. Ungewöhnlich ist auch das hohe Cu^{I/II}-Redoxpotential von 0.570 V vs. NHE, das den redoxchemischen Modellcharakter dieser Komplexe für Typ 1-Kupferzentren prägt.

In der Literatur werden zahlreiche Kupfer(II)-Thiolat-Komplexe der allgemeinen Form CuN₂S₂, CuN₂S₂^{*}, CuN₂S₂S₂^{*}, CuN₄ (N₄ = Cyclam-Derivate) oder Cu(py₂)₂ (py₂ = Pyridinthion-Derivate) mit makro- und polymakrozyklischen Liganden und tetra-, penta- und hexa-koordinierenden Cu^{II}-Zentren beschrieben. Die meisten dieser Komplexe besitzen keine tetraedrische Koordinationsgeometrie (oft findet man verzerrt quadratisch-planar) und keine charakteristische spektroskopische Signatur, die auf einen biomimetischen Modellcharakter hindeuten würden. Einige Komplexe zeichnen sich jedoch durch erhöhte Redoxpotentiale aus, die im Bereich von 0 bis 0.35 V vs. NHE liegen.[40c]

Insgesamt ist die Anzahl an biomimetisch relevanten Kupferkomplexen für Typ 1-Kupferzentren überschaubar und die Modellsysteme lassen sich grob in zwei Klassen einteilen: Zur Klasse 1 gehören Modellkomplexe von Kitajima und Tolman mit spektrochemischen, magnetochemischen sowie strukturellen Beziehungen zu Typ 1-Kupferzentren. Aufgrund des starken Donor-Charakters des anionischen Pyrazolylborat- und β-Diketiminat-Liganden – im Gegensatz zum neutralen N(His)₂S(Met)-Donorsatz in Typ 1-Kupferzentren – sowie der verzerrt tetraedrischen und trigonal-pyramidalen Koordinationsgeometrie wird jedoch die Reduktion zum Cu^I-Zustand begünstigt, und die Komplexe besitzen negative Redoxpotentiale. Zur Klasse 2 gehören Modellkomplexe, die keine wesentlichen spektroskopischen, magnetochemischen sowie – nur bedingt – strukturelle Gemeinsamkeiten mit Typ 1-Kupferzentren aufweisen, sondern nur vergleichbare Cu^{I/II}-Redoxpotentiale. Diese Kupfer-Komplexe besitzen stark verzerrt tetraedrische, oktaedrische, überwiegend jedoch verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrien mit reinen Stickstoff/Thioether- oder gemischten Stickstoff/Thioether-Thiolat-Ligandensphären. Diese Faktoren stabilisieren zwar die Cu^{II}-Oxidationsstufe führen jedoch zu deutlichen Differenzen der spektroskopischen und magnetochemischen Eigenschaften im Vergleich mit Typ 1-Kupferzentren. So ist zur Zeit kein Modellsystem bekannt, das alle Merkmale (Spektroskopie, Magnetochemie, Struktur und Redoxchemie) der biologischen Vorbilder vereinigt. Fasst man

die oberen Fakten zusammen, so könnte ein Kupfer(II)-Komplex mit einem sterisch anspruchsvollen jedoch neutralen $N_{2/3}S^*$ - sowie zusätzlich terminalen Thiolat-Liganden diese Zielvorgaben erfüllen.

1.6.2 Modellkomplexe für das Cu_A -Zentrum

In der Literatur findet man eine Handvoll thiolatverbückter $Cu^I Cu^I$ - sowie $Cu^I Cu^{II}$ -Komplexe und nur ein einziges Modellsystem für den biologisch relevanten gemischtvalenten $Cu^{1.5} Cu^{1.5}$ -Zustand. Tolman et al. gelang die Synthese von $[Cu_2^{1.5}(L^{iPrdacoS})](OTf)$ (**To3**, Abb. 1.8) ausgehend von einem Diazacyclooctan-Thiolat-Liganden (N_2S -Donorsatz) und $Cu^{II}(CF_3SO_3)_2$ im molaren Verhältnis von 3 : 2, wobei der überschüssige Anteil des Thiolat-Liganden das Cu^{II} partiell zu Cu^I reduziert und als Nebenprodukt das Organodisulfid erhalten wird.[47] Die spektroskopischen sowie die magnetochemischen Eigenschaften ($\lambda_{max}=358, 602, 786, 1466$ nm; vollständige Spin-Delokalisation (Sieben-Linien-ESR-Spektrum)) des $[Cu_2(RS)_2]^+$ -Modellsystems sind im Einklang mit dem biologischen Vorbild. Jedoch lässt sich der gemischtvalente Komplex nur irreversibel in den $Cu^I Cu^I$ -überführen. Die wesentlichen Unterschiede des Systems zum Cu_A -Zentrum folgen aus seinen strukturellen Eigenschaften: der längere Cu-Cu-Abstand (2.9 Å), die trigonal pyramidale Koordinationsumgebung der beiden Kupferatome sowie der leicht abgewandelte N_2S_2 -Donorsatz (vgl. Kap. 1.4.2). Weiterführende NMR-, DFT-, MCD-, XAS- und Resonanz-Raman-Studien führten die spektroskopischen Abweichungen und damit die Unterschiede in der elektronischen Struktur des Modellkomplexes im Wesentlichen auf den zu langen Cu-Cu-Abstand (2.9 Å vs. 2.5 Å), dem abgewandelten Donorsatz (Amin vs. Imidazol, kein Thioether) sowie die trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie der Kupferatome zurück. Eine direkte Cu-Cu-Bindung (σ -Bindung) ist damit ausgeschlossen, jedoch liegen im Vergleich zum Cu_A -Zentrum stärkere Cu-S-Wechselwirkungen vor, die für π -Cu-Cu-Bindungsanteile und damit für eine Superaustauschwechselwirkung der beiden Kupferatome verantwortlich sind. Aus der fehlenden σ -Cu-Cu-Bindung folgen jedoch zwei wichtige Konsequenzen: eine Rotverschiebung der Absorptionsbanden – besonders vom $Cu_{(\psi)} \rightarrow Cu_{(\psi^*)}$ -Übergang von 800 zu 1466 nm – sowie eine Destabilisierung des valenzdelokalisierten Zustandes im Vergleich zum Cu_A -Zentrum.[26a]

Tolmans Verbindung ist bis heute der einzige signifikante Syntheserfolg für die Modellierung des Cu_A -Zentrums mit einem gemischtvalenten $Cu^I Cu^{II}$ -System. Daneben sind sieben thiolatverbückte $Cu^{II} Cu^{II}$ -Komplexe in der Literatur bekannt.[48] Die Komplexe von Rammal et al.[48b], Schröder et al.[48f] sowie zwei von Itoh et al.[48d,e] konnten zwar reduziert werden, spektroskopische und magnetochemische Daten sind jedoch nur von Rammal et al. und teilweise von Schröder et al. vorhanden. In beiden Fällen konnten keine gemischtvalenten Spezies mit kurzen Cu-Cu-Abständen und einer Spindelokalisation beobachtet werden. Daneben sind einige thiolatverbückte $Cu^I Cu^I$ -Komplexe mit Phenanthrolinliganden und Thiophenolatbrücken und tetraedrischer Metallkoordination bekannt,

die sich nicht in den gemischtvalenten Zustand oxidieren lassen.[49] Insgesamt fehlen zur Zeit weitere Ergebnisse, die erkennen lassen, warum es bisher selten bzw. gar nicht gelingt, zweikernige thiolatverbrückte Kupfer(I)-Komplexe mit terminalen Stickstoffliganden zu oxidieren bzw. zweikernige thiolatverbrückte Kupfer(II)-Komplexe erfolgreich in den gemischtvalenten Zustand zu reduzieren. Die beschriebenen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe besitzen eine verzerrt quadratisch-pyramidale oder verzerrt quadratisch-planare Koordination, wobei die Cu_2S_2 -Einheit mehr oder weniger stark gefaltet ist ($7.1 - 73.1^\circ$). Zum Vergleich liegt im gemischtvalenten Modellkomplex von Tolman sowie in den nativen Cu_A -Zentren eine planare $\text{Cu}_2^{1.5}\text{S}_2$ -Raute vor. Zwar stabilisieren die beschriebenen Koordinationsgeometrien besser die Cu^{II} -Oxidationsstufe, dennoch bleibt unklar, warum die $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe in der Regel nicht dazu in der Lage, sind ein Elektron aufzunehmen oder bei einer Reduktion den gemischtvalenten Zustand erfolgreich zu stabilisieren. So ist vermutlich der Übergang von 'gefalteter' zu 'planarer' Cu_2S_2 -Struktur mit einer ungünstigen Reorganisation der Koordinationsgeometrie verbunden, oder die Konstitution und die Donorgruppen der Liganden sind nicht in der Lage, eine gemischtvalente Form ausreichend zu stabilisieren. Warum gerade Tolmans Chelatligand basierend auf dem Diazacyclooctan-Gerüst die planare gemischtvalente Cu_2S_2 -Einheit stabilisiert, bleibt unklar und erfordert weitergehende Untersuchungen.

1.6.3 Modellkomplexe für die Dopamin- β -Hydroxylase und die Peptidylglycin- α -Monooxygenase

Zur Zeit existieren nur wenige Kupferkomplexe mit schwefelhaltigen Liganden, die Kupfer-Sauerstoff-Intermediate spektroskopisch nachweisbar stabilisieren und damit als Modellsysteme für die Sauerstoffaktivierung des Cu_M -Zentrums der PHM und der $D\beta M$ angesehen werden können. Auf der Basis eines tripodalen N_3S^* -Liganden gelang Kodera et al. die Synthese des Kupferkomplexes $[\text{Cu}(\text{T}_{py})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ (**Ko1**) (T_{py} = 2-bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-1-(phenylthio)ethan), wobei die S(Met)-Funktion durch eine RSPH-Thioether-Funktion modelliert wird (Abb. 1.9).[50] Die Thioether-Funktion in **Ko1** ist mit einer Cu-S-Bindungslänge von 2.60 Å schwach an das Cu^{II} -Zentrum (verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert) gebunden und damit vergleichbar mit dem oxidierten Zustand der PHM (Cu-S: 2.45/2.80 Å). Die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{T}_{py})](\text{ClO}_4)_2$ mit $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$ führte zu dem Kupfer(II)-Bishydroxo-Komplex $[\text{Cu}(\text{T}_{py})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$, der mit 2.5 äq. H_2O_2 (-40°C in MeCN) zu der Hydroperoxo-Spezies $[\text{Cu}(\text{T}_{py})\text{OOH}](\text{ClO}_4)$ reagiert und charakteristische Signaturen im UV/Vis-, ESR- sowie Resonanz-Raman-Spektrum zeigt. Kitagawa et al. gelang ebenfalls die Synthese einer Hydroperoxo-Kupfer(II)-Spezies, jedoch ausgehend von einem Disulfid- Cu^{I} -Komplex $[\text{Cu}_2(\text{Py}_2\text{SSPy}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**Kt1**, Abb. 1.9).[51] Der Cu^{I} -Komplex reagiert bei der Zugabe von H_2O_2 zu der Hydroperoxo-Spezies unter Erhalt der

Disulfid-Brücke. Karlin et al. berichteten über den ersten end-on Peroxo-Biskupfer(II)-Komplex in der Kupfer-Schwefel-Chemie. Hier reagiert der zweikernig aufgebaute Cu^{I} -Komplex **Ka1** (trigonal-pyramidale Koordination der Cu-Atome, Cu-S: 2.2 Å) mit dem tripodalen Liganden 2-Ethylthio-N,N-bis(pyridin-2-yl)methylethanamin (L^{N3S}), der über zwei Pyridin- sowie eine RSEt-Donorgruppe verfügt (Abb. 1.9), mit Sauerstoff bei -125°C zu der blauen Peroxo-Spezies (vgl. Abb. 1.5), die spektroskopisch charakterisiert wurde.[52a] Beim Erwärmen reagiert die Peroxo-Spezies unter Sulfoxidation des Liganden ab. Der entsprechende Cu^{II} -Komplex zeigt ebenfalls eine Sulfoxidation bei der Umsetzung mit H_2O_2 . Kürzlich konnten Karlin et al. auch den ersten $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-Biskupfer(II)-Komplex mit einem tridentaten N_2S -Liganden stabilisieren.[52b] Daneben existieren weitere Schwefel-Kupfer-Komplexe, die in der Lage sind, den eigenen Liganden zu oxidieren und damit als funktionelle Modellsysteme für die PHM und $\text{D}\beta\text{M}$ gelten: Casella et al.[53] zeigten die Möglichkeit einer m-Xylyl-Ligand-Hydroxylierung über Cu^{I} mit Disauerstoff, Reglier et al.[54] beobachteten eine Sulfoxidation des Liganden bei der Reaktion eines Cu^{II} -Komplexes mit H_2O_2 (der entsprechende Cu^{I} -Komplex zeigte jedoch keine Reaktion mit Disauerstoff). In der aktuellen Literatur zu dem Thema berichten Karlin et al. über einen Cu^{II} -Komplex mit einem stickstoffhaltigen pentadentaten Liganden, der gleichzeitig

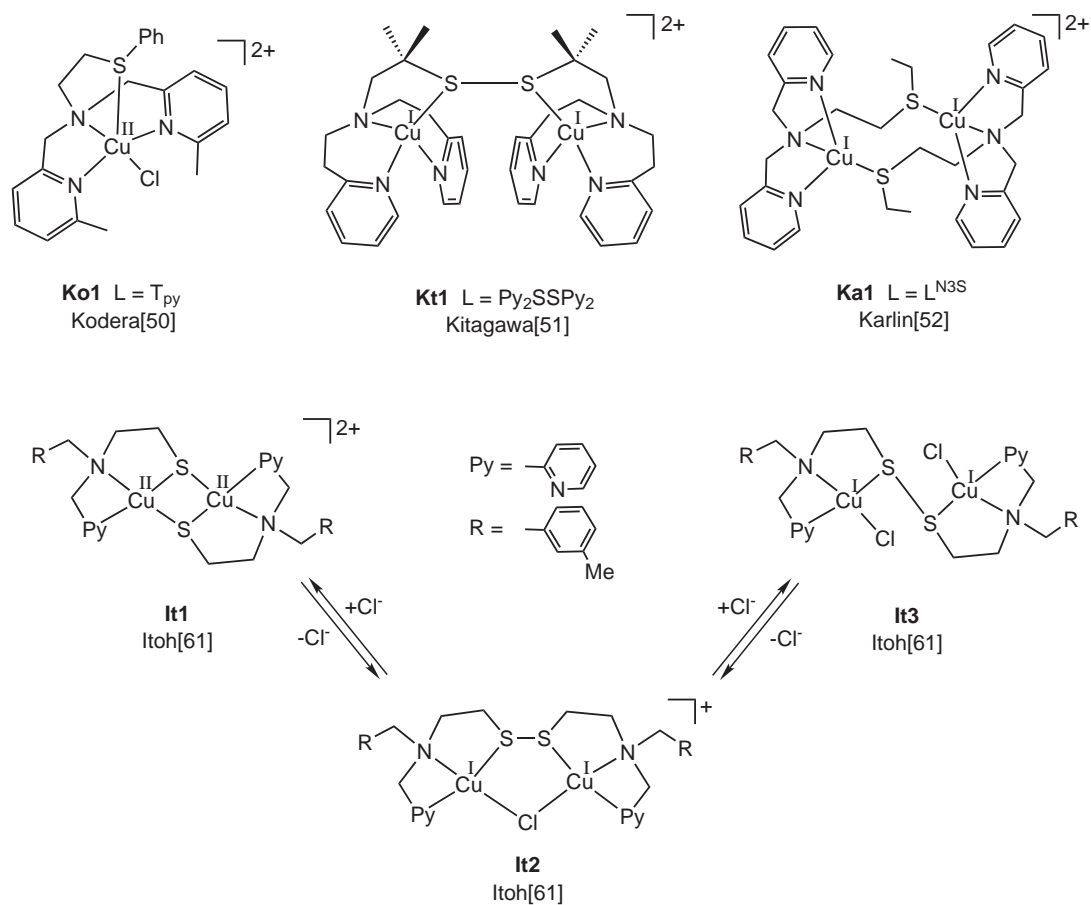


Abb. 1.9: Modellkomplexe für die PHM, $\text{D}\beta\text{M}$ sowie Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen.

über Substituenten mit Benzyl-H-Atomen verfügt ($-N(\text{CH}_2\text{Ph})_2$), die mögliche Substratmoleküle modellieren sollen. Der Cu^{II} -Komplex reagiert unter Zugabe von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Et}_3\text{N}$ zu einer stabilen Kupfer(II)-Hydroperoxo-Spezies. ESI-MS- sowie weiterführende chemische Experimente zeigten, dass die Hydroperoxo-Spezies über eine H-Abstraktion am dafür vorgesehenen Ligandensubstituenten zu der hochvalenten Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$ ($\text{Cu}^{\text{III}}=\text{O}$) führt, deren Abbauprodukte (Amin und Aldehyd) eindeutig identifiziert wurden.[39a, b] Daneben untersuchten Karlin et al. die erste aliphatische C-H-Hydroxylierung einer Kupfer(II)-Superoxo-Spezies mit dem Tris-Guanidinliganden TMG₃tren, die ebenfalls auf die Bildung einer $\{\text{Cu}^{\text{III}}=\text{O}\}$ bzw. $\{\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}\cdot\}$ -Spezies hindeutet.[39c] Auch Itoh et al. gelang kürzlich der Nachweis einer Kupfer(II)-Superoxo-Spezies. Im Unterschied zu den bereits bekannten Kupfer(II)-Superoxo-Systemen mit tripodalen N₄-Liganden (trigonalbipyramidale Koordinationsgeometrie des Cu-Atoms) wurde hier ein dreizähliger Ligand mit einem diazacyclooctan Gerüst (N₃-Donorsatz, verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie des Cu-Atoms) verwendet.[61b] Weitere strukturelle Modelle für die oxidierte Form des Cu_M-Zentrums mit Sauerstoff-Thioether-Bipyridin-Liganden und axialer Cu-Thioether Koordination synthetisierten Nethaji et al.[55a] Nicholas et al. nutzten einen neuen Imidazolyl-N₂-Liganden für die Modellierung des Cu_M-Zentrums, der entsprechende Kupferkomplex besitzt jedoch keine Cu^I/O₂-Aktivität.[55b]

Fasst man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild: das ungewöhnliche Vorkommen einer S(Met)-Donorgruppe an einem sauerstoffaktivierenden Zentrum (wie Cu_M) spielt eine entscheidende Rolle in der erfolgreichen und effizienten C-H-Hydroxylierung der PHM und DβH, die noch nicht genau erforscht ist. Es existieren in der Literatur zahlreiche strukturelle Modellkomplexe für das Cu_M-Zentrum. Wie gezeigt wurde, ist eine Sauerstoffaktivierung mit diesen Modellkomplexen möglich, führt jedoch in vielen Fällen zu einer irreversiblen Oxidation der koordinierenden Thioether-Gruppen zu Sulfoxiden. Dennoch konnten Kupfer(II)-Hydroperoxo- sowie end-on Peroxo-Biskupfer(II)-Komplexe erfolgreich stabilisiert und nachgewiesen werden. Besonders die erste Spezies könnte als Ausgangspunkt für die C-H-Abstraktion im Katalysezyklus der PHM und DβH verantwortlich sein. So führt vermutlich die Umlagerung eines Kupfer(II)-Hydroperoxo-Intermediats zu der hochvalenten Spezies $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}\cdot$, die den Hydroxylierungsmechanismus einleitet. Welche elektronischen und koordinierenden Einflüsse die S(Met)-Donorgruppe auf die Sauerstoffaktivierung ausübt, bleibt dennoch weiter unklar.

1.6.4 Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen in der Koordinationschemie

Die Bildung und Spaltung von Organodisulfiden (z.B. Cysteindisulfid) spielt eine interessante und wichtige Rolle in vielen biologischen Systemen. So ist eine sowohl in Prokaryoten als auch in Eukaryonten vorkommende Enzym-Familie, die Protein-Disulfid-Isomerasen (PDI), in der Lage, die post-translationale Umordnung von Disulfid-Brücken in Proteinen zu katalysieren. Die Protein-Disulfid-Isomerasen sind nicht nur für die Verknüpfung und

Vernetzung von Proteinketten verantwortlich, sondern auch für die Stabilisierung der dreidimensionalen Proteinstruktur von essentieller Bedeutung.[56, 57] Die Thioredoxine (TR) sind niedermolekulare Disulfid-Brücken-tragende Proteine mit Redoxaktivität und kommen ubiquitär in allen Lebewesen vor. Sie wirken als Protein-Disulfid-Oxidoreduktasen, indem sie die Thiol-Gruppen zweier Cysteine zu einem Disulfid oxidieren und zwei Protonen und zwei Redoxäquivalente für weitere Prozesse zur Verfügung stellen.[56, 58] Daneben spielt das Glutathion eine wichtige Rolle bei der Entgiftung reaktiver radikalischer Sauerstoff-Spezies.[58, 59] Die für die Funktion des Glutathions (GSH) als Radikalfänger wichtigste Gruppe ist die freie SH-Gruppe des Cysteins, die direkt mit freien Radikalen zu der oxidierten GSSG-Form reagiert (Abb. 1.10). In der oxidierten Form des Glutathions (Glutathion-Disulfid (GSSG)) sind zwei dieser Tripeptide über eine Disulfid-Brücke

verbunden. Die nachfolgende Reduktion des Glutathion-Disulfids durch die Glutathion-Disulfid-Reduktase stellt dann den reduzierten Ausgangszustand (GSH) wieder her. Der genaue Mechanismus dieser Reaktion läuft vermutlich über Thiyl-Radikale. Glutathion wird außerdem für eine Vielzahl weiterer Stoffwechselprozesse benötigt und ist daher mit Konzentrationen von 0.5 - 10 mmol/l in fast allen Körperzellen vorhanden: es ist an der Entgiftung von Fremdstoffen beteiligt, ist Cofaktor für Isomerisierungsreaktionen und dient als Speicher- und Transportform des Cystein. Daneben spielt die gezielte und reversible Oxidation von Thiolen/Thiolaten zu Organodisulfiden bei der Aufrechterhaltung des zellulären Redox-Fließgleichgewichts eine entscheidende Rolle und ist an elementaren Regulationsprozessen wie der Signalübertragung und der Enzymaktivität beteiligt.[58]

Thiolat-Disulfid-Umlagerungen unter Beteiligung von Cu^{II} -Ionen sind bereits vor 50 Jahren anhand kinetischer Studien diskutiert und experimentell untersucht worden.[60] Dennoch ist in der Koordinationschemie bis heute nur ein einziges Beispiel für eine reversible metallzentrierte Thiolat-Disulfid-Umlagerung zu finden.[61a] Bei der beschriebenen Reaktion von Itoh et al. induzierten Chlorid-Ionen (0.5 bzw. 1 Äq. Me_4NCl) die Umlagerung eines Bis(μ -thiolato)dikupfer(II)-Komplexes (**It1**, Abb. 1.9) zu entsprechenden Kupfer(I)-Disulfid-Komplexen (**It2**, **It3** Abb 1.9), wobei die beteiligten Chlorid-Ionen als

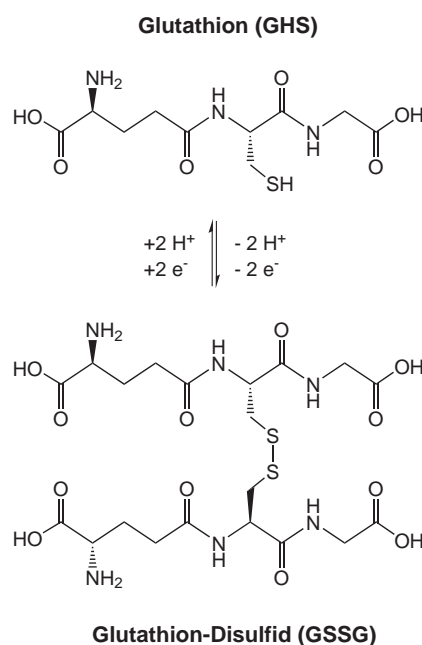


Abb. 1.10: Redoxreaktion von Glutathion zu Glutathion-Disulfid.

Co-Ligand in beiden Disulfid-Komplexen eingebunden wurden. Das Ausfällen der Chlorid-Ionen durch die Zugabe von Silber(I)trifluoromethan-Sulfonat in Form von Silberchlorid leitete entsprechend die Rückbildung der Thiolat-Spezies ein (Abb. 1.9). Daneben existieren nur wenige weitere Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexe mit einer bzw. zwei verbrückenden Disulfid-Gruppen. Die Koordinationsgeometrien variieren von verzerrt oktaedrisch über verzerrt trigonal-bipyramidal bis verzerrt quadratisch-pyramidal für Cu^{II} sowie verzerrt tetraedrisch und trigonal-pyramidal für Cu^{I} -Komplexe (Kap. 6.5). Komplexe mit weiteren Übergangsmetallen wie z.B. Fe^{II} , Ni^{II} oder Pd^{II} und Organodisulfiden sind ebenfalls bekannt.[62] Die irreversible Spaltung der koordinierten Disulfid-Einheit zum Thiolat bzw. mögliche Gleichgewichte zwischen Metall-Thiolat- und Metall-Disulfid-Spezies werden ebenfalls in einigen Publikationen diskutiert.[63]

Insgesamt ist die Koordinationschemie von Organodisulfiden und ihre Reaktivität z.B. mit externen Substraten oder die Reduktion zu Thiolaten ein weitgehend unerforschtes Gebiet der Bioanorganischen Chemie. Ergebnisse, aus Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Disulfid-Komplexen sind kaum vorhanden.[64] Das bisher in der Literatur nur ein einziges Beispiel für eine reversible Disulfid-Thiolat-Umlagerungsreaktion beschrieben wird, zeigt, wie schwierig die komplexchemische Regulierung des Thiolat-Disulfid-Gleichgewichts ist. Insgesamt fehlen weitere Untersuchungen, die klar erkennen lassen, welche 'Koordinationsarrangements' die Thiolat- bzw. die Disulfid-Form besser stabilisieren. Als Impulsgeber mit weitreichender Bedeutung könnte sich das Disulfid-Thiolat-Gleichgewicht auch für die Kupfer-Sauerstoff-Chemie erweisen. Denn die Elektronenverschiebung von Cu^{I} auf das koordinierende Disulfid und die Reduktion zum Thiolat verläuft in Analogie zum Isomerisierungsgleichgewicht zwischen der (μ -Peroxo)dikupfer(II)- und Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Spezies (Abb. 1.11). So gibt es zur Zeit intensive Synthesebemühungen von weiteren Kupfer-Schwefel-Analoga für Sauerstoff-Spezies aus der Kupfer-Sauerstoff-Chemie.

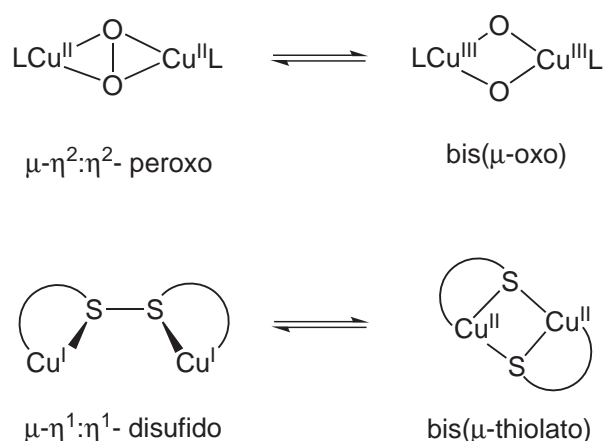


Abb. 1.11: Gleichgewichtsreaktionen in der Schwefel-Kupfer- und Sauerstoff-Kupfer-Chemie.

1.7 Guanidine - Eine neue Klasse von biomimetischen Liganden

Die Synthese von Modellkomplexen stellt eine sehr interessante schwierige Herausforderung für den Koordinationschemiker dar. Die erfolgreiche Synthese dieser niedermolekularen Modellverbindungen mit vergleichbaren spektroskopischen sowie strukturellen Eigenschaften zum modellierten Metalloenzym ist eng an die Wahl des eingesetzten Ligandensystems gebunden. In Metalloenzymen sind die Metallionen in eine große Proteinhülle eingebettet und im aktiven Zentrum an organische Moleküle gebunden, deshalb liegt es nahe, sich bei der Darstellung geeigneter Ligandensysteme an den strukturellen und funktionellen Eigenschaften dieser organischen Moleküle (Liganden) zu orientieren.

Als direkt koordinierende Liganden im aktiven Zentrum dienen eine ganze Reihe von Aminosäure-Resten, die über koordinationsfähige funktionelle Gruppen verfügen und in Polypeptidketten gebunden sind. Dazu gehören: das Histidin mit der δ - (oder ϵ -) Imin-Donorfunktion im Imidazol-Ring, das Cystein und des Methionin mit einer Thiolat- bzw. Thioether-Donorfunktion. Sauerstoff-Donorgruppen findet man in Glutamat und Aspartat (Carboxyl- und Carbonylgruppen), Tyrosin (Phenolatgruppe) sowie z.B. Isoleucin und Histidin (Carbonylgruppe) (vgl. Kap. 1.4).

1.7.1 Komplexchemische Eigenschaften von Guanidinen

Das Ligandensystem besitzt in der modernen Komplexchemie eine wichtige und entscheidende Rolle, denn die chemische Konstitution des Liganden bestimmt maßgeblich die thermodynamische und kinetische Stabilität sowie die Redoxeeigenschaften der mit ihnen gebildeten Komplexe. Präparative Aspekte, wie Ladungskontrolle (keine hohe negative Ladung des Liganden, damit keine ungünstigen Gesamtladungen der Komplexe resultieren), Berücksichtigung der Härte oder Weichheit von Donorfunktionen (HSAB-Konzept) sowie die Löslichkeit der resultierenden Komplexe stellen weitere wichtige Kriterien bei der Ligandenauswahl und -synthese dar. In den letzten Jahren wurde auf diesem Gebiet intensiv geforscht und zur Zeit existiert ein breites Spektrum an neuartigen Modell-Stickstoffligandensystemen auf der Basis von Amininen, Pyridinen und Schiff-Basen. Die Stickstoff-Donorfunktionen dieser Liganden sollen in der Regel die Eigenschaften der basischen δ -Imin-Donorfunktion des Histidins nachbilden.[65]

Um dem Ziel einer biologisch relevanten Stickstoffkoordination möglichst nahe zu kommen, wurde in der jüngeren Vergangenheit eine neue Ligandenklasse auf der Basis von Imidoharnstoff (Guanidin) entwickelt. Guanidine sind wegen ihrer den Imidazolgruppen der Biologie vergleichbaren Basizitäten in der Lage, die Koordinationseigenschaften des Vorbilds Histidin in der Polypeptidkette besser zu modellieren als aliphatische Amine, Pyridine oder Schiff-Basen.[66]

Guanidine bilden eine der zahlenmäßig größten Gruppen unter den Kohlensäure-Abkömmlingen und sind die stärksten organischen Neutralbasen überhaupt. Einige Guanidinderivate gehören daher zu den sogenannten Protonenschwämmen.[67] Die Basizität ist auf Bildung eines stark resonanzstabilisierten Kations zurückzuführen (Abb. 1.12).

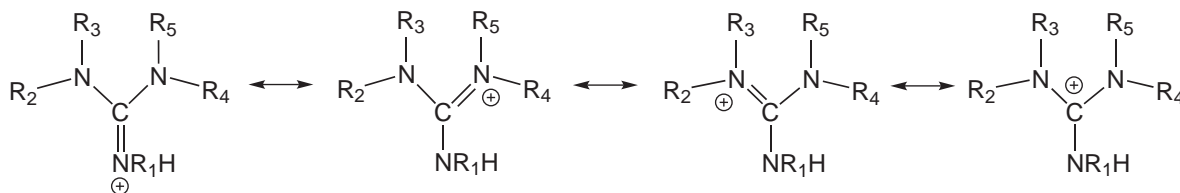


Abbildung 1.12: Resonanzstabilisierung eines Guanidiniumkations.

Noch stärkere Neutralbasen sind die unter den Namen "Schwesinger-Basen" bekannten Systeme mit pK_S -Werten der konjugierten Säure von bis zu 46.9.[68] Wie die Daten in Tabelle 1.1 zeigen, kann die Art und die Anzahl der Substituenten die Basizität der Guanidin-Funktion maßgeblich beeinflussen. Diese Variationsmöglichkeit spielt für die Komplexierungseigenschaften sowie für die Stabilisierung höherer Oxidationsstufen der Metallionen eine wesentliche Rolle (vgl. Tab. 1.1[69], Nr. 1).

Durch Einführung einer Methylgruppe (Nr. 2) sinkt beispielweise die Basizität im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung Guanidin (Nr. 1) leicht ab, da die Symmetrie der Resonanzstrukturen des konjugierten Guanidinium-Kations aufgehoben wird. Diesen Effekt kann eine Methylgruppe mittels Hyperkonjugation nicht vollständig kompensieren. Bei mehrfacher Methylsubstitution (Nr. 5 + 6) wird dieser Effekt jedoch durch die Donorwirkung der Substituenten zunehmend kompensiert und schließlich sogar übertroffen. In vielen Fällen spielt die Verdrillung der Substituentenebenen eine entscheidende Rolle. Die Vollsubstitution mit sterisch anspruchsvolleren Alkylgruppen (Nr. 7) führt zu einer leichten Senkung der Basizität im Vergleich zum Pentamethylguanidin (Nr. 6). Die Erklärung dafür ist, dass in solchen Fällen wegen der Verdrillung der Substituentenebenen die Effizienz der Konjugation sowie die Wirkung der Hyperkonjugation auf das Kation abnimmt. Werden derartige Verzerrungen durch Einbindung der Guanidindgruppe in ein Ringsystem verhindert (Nr. 8) und damit eine effektive Überlappung aller beteiligten $N(p_z)$ -Orbitale ermöglicht (Abb. 1.13), beobachtet man daher eine geringfügige

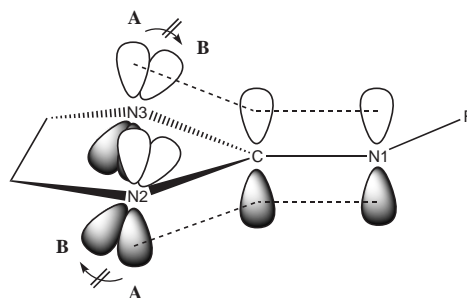


Abb. 1.13: Schematische Darstellung der orthogonalen p_z -Orbitale im 'geschlossenen' Guanidiniumsystem.

Basizitätssteigerung gegenüber Pentamethylguanidin (Nr. 6). Dagegen führt eine Einführung von Akzeptor- und Arylsubstituenten grundsätzlich zur Abnahme der Basizität von Guanidin-Funktionen (Nr. 3 + 4), die sich auf die sehr guten Elektronendonoreigenschaften der Substituenten zurückführen lässt.[70] Neben der Basizität zeigen Guanidine nicht nur starke σ -Donor-Bindungen ($sp^2\text{-N}\rightarrow\text{M}$), sondern noch weitere wichtige Eigenschaften, die ihre Untersuchung im Vergleich zu gängigen N-Donorgruppen reizvoll macht. Bei der Metall-Guanidin-Bindung könnten neben σ -Donor-Wechselwirkungen auch π -Donor- (vgl. Amidoliganden) und π^* -Akzeptor- (vgl. Schiff-Basen) Wechselwirkungen eine Rolle spielen.[71]

Tabelle 1.1: pK_S -Werte der konjugierten Säuren von Guanidinen in Wasser und MeCN.

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	$pK_S(\text{H}_2\text{O})$	$pK_S(\text{MeCN})$
1	H	H	H	H	H	13.6	
2	Me	H	H	H	H	13.4	
3	Ph	H	H	H	H	10.77	
4	Ac	H	H	H	H	8.20	
5	H	Me	Me	Me	Me	13.6	23.3
6	Me	Me	Me	Me	Me	15.6	25.0
7	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	13.8	
8	R	R	R	R	Me		25.43

R = $-(\text{CH}_2)_3-$

1.7.2 Synthese von Guanidinen

Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen

Die Darstellung von Guanidinliganden ist über eine der *Vilsmeier-Synthese* analogen Reaktion möglich. Klassisch werden mit Hilfe der Vilsmeier-Synthese aktivierte Aromaten wie z.B. Phenole, Phenolether und Dialkylaniline formyliert.[72] Durch Einwirkung eines äquimolaren Gemisches eines N,N-disubstituierten Ameisensäureamids und Phosphoroxchlorids (anstelle von Phosphoroxchlorid kann auch Phosgen verwendet werden) auf einen aktivierten Aromaten und anschließende Hydrolyse erhält man das Formylierungsprodukt in guter Ausbeute. Als sehr reaktive Zwischenstufe entsteht primär aus der Reaktion des Formamids mit dem Phosphoroxchlorid über den Vilsmeier-Komplex ein Chlormethan-Iminiumsalz ('Imidsäurechlorid'), welches den aromatischen Kern elektrophil angreift (Abbildung 1.14). Die starke Aktivierung der Harnstoffe in Form von

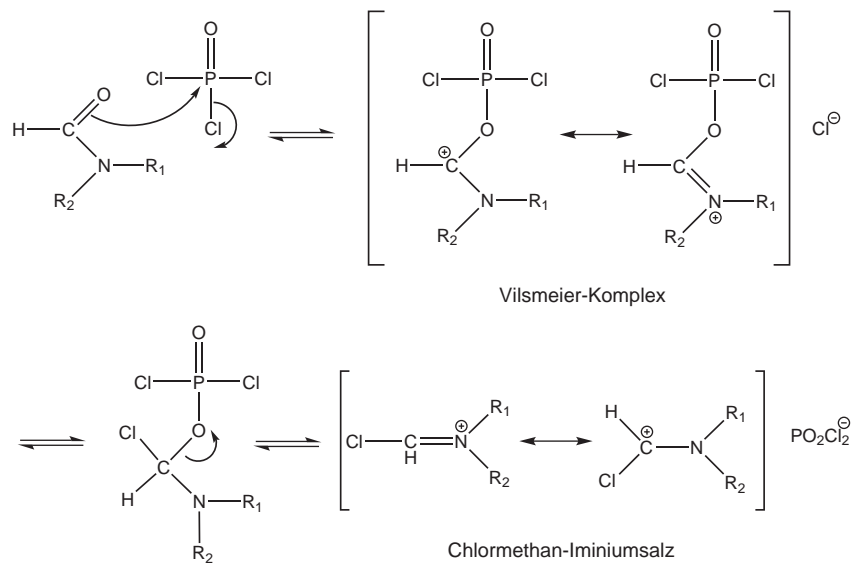


Abbildung 1.14: Bildung der reaktiven Iminiumsalz-Spezies in der Vilsmeier-Synthese.

Iminiumsalzen wird bei der Synthese der Guanidine durch die Reaktion mit einem Amin ausgenutzt. Hierzu geht man im ersten Schritt von Dicarbonsäureamiden (Harnstoffderivaten) aus und setzt diese mit Phosgen zum entsprechenden Chlorformamidiniumchlorid bzw. Vilsmeier-Salz um (Schema **A**, Abb. 1.15). Im zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung des Vilsmeier-Salzes mit einem Amin in Anwesenheit einer Hilfsbase wie Triethylamin zum Guanidin. Das im Reaktionsgang entstehende Triethylammoniumhydrochlorid wird mit stöchiometrischen Mengen NaOH deprotoniert. Nach dem Entfernen der Hilfsbase und des Lösungsmittels wird das Guanidiniumchlorid als Feststoff erhalten. Im letzten

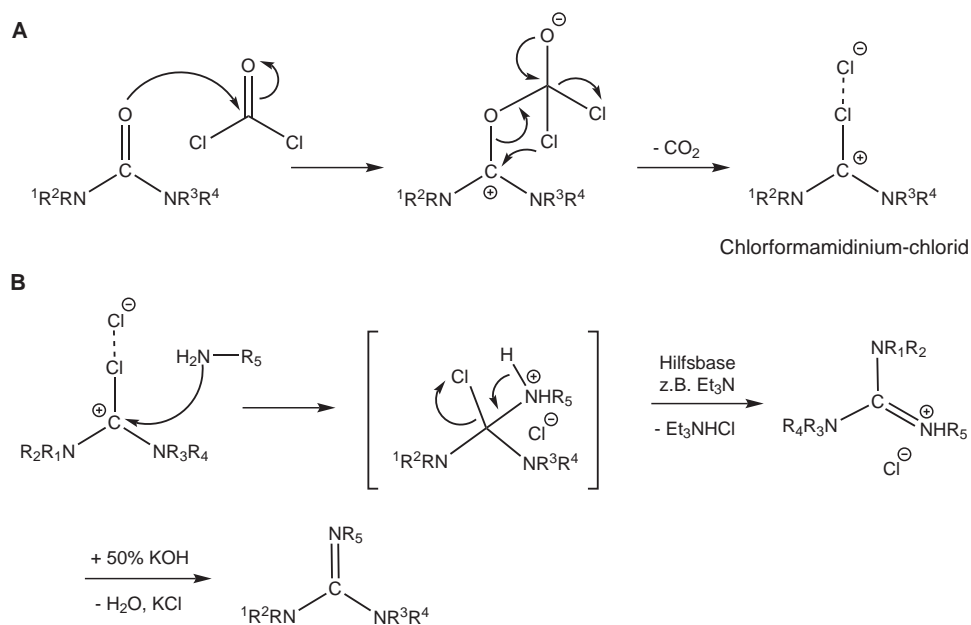


Abbildung 1.15: Synthese eines Vilsmeier-Salzes (**A**) sowie eines Guanidins (**B**).

Syntheseschritt wird das Guanidiniumchlorid mit wässriger KOH-Lösung (50 %) deprotoniert (Schema **B**, Abb. 1.15). Methodisch umgesetzt wurde diese Synthesestrategie erstmals durch Kantlehner et al., die bei der Synthese stöchiometrisch zum Vilsmeier-Salz je ein Äquivalent Triethylamin als Hilfsbase zfügten. Bei der Anwesenheit einer Base, die ein Äquivalent entstehendes HCl aufnimmt, wird der Fortgang der Reaktion zur Zwischenstufe des Guanidiniumsalzes wesentlich erleichtert (Schema **B**, Abb. 1.15).[73] Auf diesem Weg lassen sich pentasubstituierte Guanidine, Bis- und Trisguanidine sowie weitere Guandinderivate in guten Ausbeuten gewinnen. Eine viel breitere Sythesestrategie von Guanidinchelatliganden, die hier als 'Eintopfreaktion' bezeichnet wird, ermöglicht es aber auch, von sekundären Aminderivaten auszugehen und diese direkt durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten Phosgen über das entsprechende Harnstoff-Intermediat *in situ* in die jeweiligen Vilsmeier-Salze zu überführen. Diese werden anschließend mit einem Amin analog zum Reaktionsschema **B** in Abbildung 1.15 umgesetzt.[66a]

Alkylierung von tetrasubstituierten Guanidinen

Die einfachste Möglichkeit zu Darstellung von chelatisierenden Guanidinsystemen liegt in der Umsetzung von Guanidinderivaten mit Dihalogenalkanen (Abb. 1.16). Diese Methode zeigt jedoch die geringste Flexibilität bezüglich des Einsatzes von unterschiedlich funktionalisierten Guanidinderivaten. Die Synthese gelingt mit ausreichender Ausbeute nur im einfachsten Fall von Bistetramethylguanidinopropan (btmgp), wobei ein großer Überschuss des Guanidins eingesetzt werden muss. Grund dafür ist die Bildung von Nebenprodukten durch Konkurrenzreaktionen wie Mehrfachalkylierungen und Eliminierungen mit Guanidinen als Basen. Ein weiterer Nachteil sind die langen Reaktionszeiten.[74]

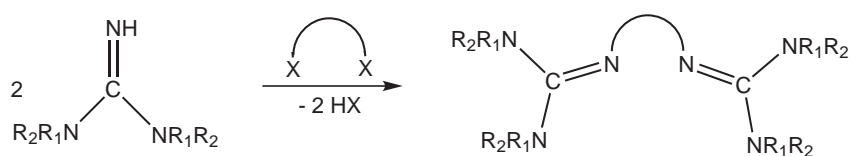


Abbildung 1.16: Umsetzung von Guanidinderivaten mit einem Halogenalkan.

Die Brederock Methode

Bei der von H. und K. Brederock entwickelten Methode werden verschiedene Pentaalkyl- und Aryltetraalkylguanidine durch Umsetzung von Harnstoffen mit Phosphoroxychlorid dargestellt. Die Methode beruht auf der Aktivierung der eingesetzten Harnstoffe durch Phosphoroxychlorid für die Reaktion mit einem Amin. Obwohl eine äquimolare Umsetzung von Harnstoff, POCl_3 und Amin möglich ist, scheint bei diesem Verfahren die Verwendung von Überschüssen an Amin und POCl_3 präparativ vorteilhaft. Des Weiteren sind dabei Thioharnstoffe reaktiver als Harnstoffe. Der Grund liegt vermutlich in der größeren

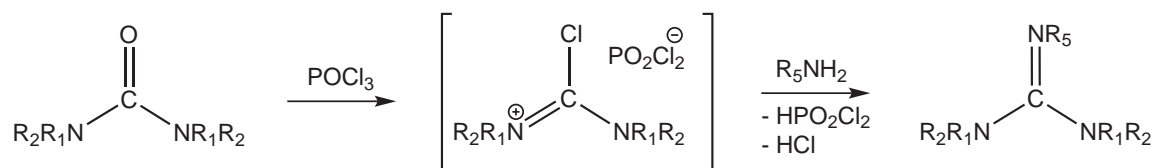


Abbildung 1.17: Guanidinsynthese nach Bredecker.

Nucleophilie des Schwefelatoms, die den primären Angriff von POCl_3 erleichtert. Nachteilig sind bei diesem Verfahren jedoch die allgemein relativ langen Reaktionszeiten von teilweise bis zu 8 Stunden.[75]

Reaktion von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung pentasubstituierter Guanidine und Bisguanidine besteht in der Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen. Diese Synthesestrategie stellt aufgrund der prinzipiellen Möglichkeit, die als Zwischenstufen erhaltenen Chlorformamidine zu isolieren und diese mit anderen Aminen umzusetzen, eine interessante Syntheseroute für unsymmetrisch substituierte Guanidine dar.[76]

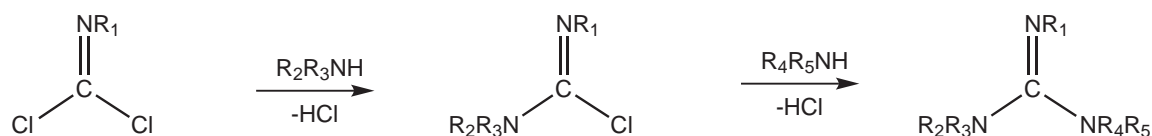


Abbildung 1.18: Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Aminen.

1.7.3 Koordinationschemie von Guanidinliganden - Kenntnisstand

Guanidine als Neutralliganden wurden erstmals 1965 durch Longhi und Drago untersucht, die aufgrund der hohen Basizität von Tetramethylguanidin (TMG) gute Donoreigenschaften vermuteten.[77] Später folgten Snaith, Wade und Wyatt, die 1970 extrem hydrolyseempfindliche Addukte von TMG an Aluminiumalkyle und Aluminiumtrichlorid synthetisierten.[78] Ratilla und Kostic konnten 1988 als erste die N-Koordination von einem neutralen Arginin, welches in Domänen von Cytochrom c-Enzymen an Metallkationen bindet, mit Hilfe von $[\text{PtCl}(\text{trpy})]^+$ als Marker nachweisen.[79] Die erste Synthese von chelatisierenden Guanidinliganden gelang Leffek und Jarczewski mit einer Pyridinazogruppierung.[80] Fehlhammer und Mitarbeiter erhielten unerwartet Komplexe tetrasubstituierter Guanidine bei der Umsetzung von Diiodobis(N-isocyanodialkylamin)-platin(II)-Verbindungen mit sekundären Aminen.[81] Komplexe von Triphenylguanidin als monodentaten Neutralliganden mit Cobalt, Silber sowie Mangan synthetisierten die Gruppe von Bailey.[82] Fairlie, Taube und Mitarbeiter erhielten durch Aminierung von

koordiniertem Dimethylcyanamid DMG-Komplexe von Osmium, Cobalt und Platin.[83] Die ersten Tetramethylguanidino-Liganden mit aromatischem Grundgerüst stammen aus der Arbeitsgruppe von Pruszyński.[84].

Über die ersten chelatbildenden neutralen Bisguanidine und deren Anwendung in der Koordinationschemie berichteten Kuhn et al.[85], Henkel et al.[66a, c, d, 86] und später Sundermeyer et al.[67, 71a, 87] Danach folgten Arbeiten auf dem Gebiet der tripodalen Guanidinsysteme und die Synthese der entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe mit der Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung von Sundermeyer et al. und Schindler et al.[39c, 88] Inzwischen existiert auch eine umfangreiche Liganden-Bibliothek[66a] mit aliphatischen und aromatischen Bisguanidinen sowie entsprechende Komplexe mit einer ganzen Reihe von Nebengruppenelementen (von Mn bis Zn sowie Ag, Pd und Pt).[89] Interessanterweise sind die Guanidinliganden in der Lage, die unterschiedlichen Koordinations- und Donorpräferenzen der verschiedenen Metalle zu bedienen. Besonders die Verwendung der Liganden zum Aufbau von Kupferkomplexen mit der Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung wurde bereits intensiv untersucht.[90] Des Weiteren stellten Zink-Guanidin-Komplexe ihre katalytische Fähigkeit in der Lactid-Polymerisation unter Beweis.[91] Himmel et al. berichteten kürzlich über die ersten Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe mit den Guanidinliganden 1,8-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)naphthalen[92], über Pt^{II}- und Pt^{IV}-Komplexe mit 1,2-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)benzen[93] sowie über den Liganden 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzen und dessen Cu^{II}-, Zn^{II}- und Pt^{II}-Komplexe.[94] Erste μ - η^2 : η^2 -Disulfidodikupfer(II,II)-Komplexe, die aus der Umsetzung von Kupfer(I)-Komplexen mit Bis(tetramethylguanidin)-Liganden – darunter auch btmgp – mit elementarem Schwefel erhalten wurden, berichteten Houser et al.[95] Daneben konnte kürzlich auch die erste Basenpaarung mit protonierten Guanidinliganden beobachtet werden.[96] Neben neutralen Guanidinen [(R₂N)₂C=NR] bilden auch Guanidinate(1-) [(RN)₂CNR₂]⁻ und Guanidinate(2-) [(RN)₂C=NR]²⁻ Übergangsmetallkomplexe mit zahlreichen Nebengruppenelementen der ersten, zweiten und dritten Übergangsmetallreihe, die interessante und vielseitige chemische und strukturelle Eigenschaften aufweisen.[97]

Kapitel 2

Zielsetzung und Gliederung

2.1 Zielsetzung

Aktuell steht die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Ligandensystemen sowie Schwefel-Kupfer-Modellkomplexen im Fokus vieler Koordinationschemiker sowie angrenzender Wissenschaftszweige. Denn neue wissenschaftliche Ergebnisse zu Struktur und Funktion von Schwefel-Kupfer-Metalloproteinen werfen Fragen auf, die sich mit Untersuchungsergebnissen von bereits bekannten Kupfer-Schwefel-Modellkomplexen nicht eingehend beantworten lassen. So liefern vor allem die Unterschiede in den spektroskopischen und magnetochemischen Eigenschaften der nativen und modellierten aktiven Zentren wichtige Antworten auf Fragen zur Struktur-Wirkungs-Beziehungen, die gerade der Schlüssel zum Verständnis der Wirkungsweise vieler Metalloenzyme sind. Daher ist die Synthese von neuartigen Kupfer-Schwefel-Modellkomplexen mit bisher unbekanntem chemischen und physikalischen Eigenschaften von herausragender Bedeutung.

Rein stickstoffhaltige Guanidinliganden stellen eine interessante und neue Ligandenklasse dar, die in den letzten Jahren kontinuierlich und erfolgreich ihren Weg in die Koordinationschemie zahlreicher Nebengruppenelemente wie Kupfer, Mangan und Eisen gefunden hat. Das herausragende biomimetische Merkmal dieser Ligandenklasse wird geprägt durch die einzigartige basische δ -Imin-Donorfunktion im charakteristischen CN_3 -Strukturelement der Guanidin-Funktion. Die Kombination der Guanidin-Funktion mit Thioether- bzw. Thiolat-Gruppen zu neuen bis heute unbekanntem schwefelhaltigen Guanidinliganden und die Synthese und Untersuchung der resultierenden Kupferkomplexe könnte wichtige Impulse zu aktuellen Diskussionsthemen in der Kupfer-Schwefel-Chemie geben.

Ausgehend von dem im Kapitel 1 vorgestellten synthetischen und wissenschaftlichen Kenntnisstand bezüglich der bis heute bekannten Guanidinliganden sowie Modellkomplexe für das Typ 1-Kupferzentrum, das Cu_A - sowie das Cu_M -Zentrum der Dopamin- β -Hydroxylase und der Peptidylglycin- α -Monooxygenase lassen sich die Ziele der Arbeit wie folgt zusammenfassen:

1. Planung und Erarbeitung von gezielten Syntheserouten für die Darstellung neuartiger schwefelhaltiger Thioether- bzw. Thiolat-Guanidinliganden. Durchführung der synthetischen Arbeiten sowie die Charakterisierung der geplanten Schwefel-Guanidinliganden. Im Mittelpunkt steht die Synthese verschiedener bi- und polydentater Vertreter dieser neuen Ligandenklasse.
2. Generelle Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der neuen Schwefel-Guanidinliganden sowie die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Kupfer-Schwefel-Guanidinkomplexen mit Modellcharakter für die aktiven Zentren von Kupfer-Schwefel-Metalloproteinen.
3. Weitergehende spektroskopische, elektrochemische sowie magnetochemische Untersuchungen an ausgewählten Kupfer-Schwefel-Guanidinkomplexen.

Die Kupfer-Schwefel-Guanidinkomplexe sind – wenn möglich – einkristallin darzustellen, damit eine vollständige röntgenographische Charakterisierung möglich ist. Weiterführende Untersuchungen mit spektroskopischen, magnetochemischen sowie cyclovoltammetrischen Methoden sollen Erkenntnisse über die Eigenschaften, die elektronische Struktur und das redoxchemische Verhalten der synthetisierten Kupfer-Schwefel-Guanidinkomplexe liefern.

2.2 Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit behandelt in Kapitel 1 die Biochemie des Kupfers als Bestandteil aktiver Zentren vieler lebenswichtiger schwefelhaltiger Metalloproteine. Anschließend erfolgt ein Überblick über die Arbeiten zur Synthese und Untersuchung bereits bekannter biomimetischer Kupfer-Schwefel-Komplexe sowie die Chemie der Guanidinliganden.

Kapitel 3 behandelt synthetische Aspekte der Schwefel-Guanidinliganden. Ausgehend vom synthetischen Kenntnisstand bereits bekannter Guanidinliganden erfolgt eine schematische Übersicht über die entwickelten Ligandensynthesen und den Aufbau der Schwefel-Guanidinliganden.

Die Komplexchemie der Schwefel-Guanidinliganden ist Gegenstand der Kapitel 4 bis 6. Untersuchungen zu den Koordinationseigenschaften der Schwefel-Guanidinliganden führten zu einem breiten Spektrum von neuartigen Schwefel-Kupfer-Guanidinkomplexen. Die Umsetzungen der Liganden mit verschiedenen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen induzierte in einigen Fällen die Spaltung bzw. Reduktion von Thioether- und Disulfid-Gruppen zu Kupfer-Thiolat-Guanidinkomplexen. Daneben wurde eine ganze Reihe von Kupferkomplexen mit zwei- bis fünfzähligen sowie tripodalen Thioether- Guanidinliganden synthetisiert und weitergehend untersucht.

Im Kapitel 4 werden Kupferkomplexe mit zwei-, drei-, vier- und fünfzähligen Thioether-Guanidinliganden sowie ihre spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften vorgestellt. Kupferkomplexe mit tripodalen Thioether-Guanidinliganden sowie Disulfid- und Thiolat-Kupferguanidinkomplexe werden separat in den darauffolgenden Kapiteln 5 bis 6 diskutiert. Jedes Kapitel gibt zunächst eine generelle Übersicht über die Kristallstrukturen bzw. die Strukturtypen der synthetisierten Kupferkomplexe. Anschließend werden strukturelle Aspekte, spezielle synthetische Gesichtspunkte sowie elektrochemische und magnetochemische Eigenschaften der Kupferkomplexe vorgestellt. In Kapitel 7 wird eine neuartige Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion beschrieben und koordinationschemische sowie mechanistische Aspekte diskutiert.

Kapitel 3

Schwefel-Guanidinliganden

3.1 Synthetische Aspekte und Motivation

Die Synthese von Guanidinen ist von Kantlehner et al. ausgearbeitet und beschrieben worden (vgl. Kap. 1.7.2). Die Kondensationsreaktion von primären Aminen bzw. Aminderivaten mit Chlorformamidiniumchloriden führt zu den entsprechenden Guanidinverbindungen. Das Verfahren hat sich durch gute Ausbeuten, kurze Reaktionszeiten sowie saubere Produkte bei der Synthese von bereits bekannten Guanidinliganden bewährt.[66a] Daher stand im ersten Schritt der synthetischen Arbeiten zunächst die Synthese der entsprechenden Thio-Aminverbindungen und Chlorformamidiniumchloride als Ausgangskomponenten für die Guanidinsynthese im Vordergrund.

Die Thio-Aminkomponente

Als Ausgangsverbindungen und einfache Grundbausteine für die Synthese der Schwefel-Guanidinliganden wurden gezielt 2-Aminoethanthiol bzw. 2-Aminothiophenol ausgewählt. Beide Mercaptane können über klassische chemische Reaktionen wie z.B. Substitutionsreaktionen am Schwefel unter basischen oder sauren Bedingungen chemisch modifiziert werden und dienen daher als Ausgangskomponenten für die Synthese einer Reihe von Mono- und Bis-Aminothioethern. Die Synthese der Thioether-Gruppe war in zweierlei Hinsicht ein notwendiger und interessanter Schritt. Die Reaktivität nukleophiler HS-Gruppen gegenüber Chlorformamidiniumchloriden ist hinreichend bekannt und stellte eine Konkurrenzreaktion zur gezielten Guanidinsynthese dar.[98] Eine Alkylierung am Schwefel war daher ein notwendiger Schritt. Gleichzeitig erfüllte der Thioether erste biomimetische Aspekte durch Modellierung des Aminosäure-Liganden Methionin.

Die Schutzgruppenchemie von Mercaptanen ist in der klassischen organischen Synthese weit verbreitet und es existiert eine große Palette von Thiol-Schutzgruppen.[99] Von

besonderem Interesse war die tert-Butyl-((CH₃)₃C-SR)- sowie die Trityl- (Ph₃C-SR)-Schutzgruppe, denn Arbeitsgruppen von Becher et al. und Toftlund et al. beobachteten die Spaltung eines tert-Butyl-Thioethers und die Bildung von Kupfer(II)-Thiolat-Komplexen bei der Reaktion eines mehrzähligen Liganden mit tert-Butyl-Schutzgruppen und einer Lewis-Säure wie Cu^{II}. [100] Eine analoge Reaktion war damit auch für die Trityl-Schutzgruppe zu erwarten. Vor diesem Hintergrund eröffnete sich eine Möglichkeit für die Synthese biomimetisch relevanter Kupfer(II)-Thiolat-Guanidinkomplexe sowie die Modellierung des Aminosäure-Liganden Cystein.

Neben den Thioethern stand eine weitere Schutzgruppe im Vordergrund. Die Disulfid-Schutzgruppe ist aus der Peptidsynthese bekannt und kann durch Oxidation der entsprechenden Mercaptane mit Wasserstoffperoxid oder Iod gebildet werden. Als redoxaktive Schutzgruppe besteht ausgehend von Disulfid-Guanidinliganden die Möglichkeit, in der Umsetzung mit Cu^I-Salzen Thiolat-Liganden und Cu^{II}-Ionen in einer Zwei-Elektronen-Reduktion zu bilden. Eine gezielte Variation der Stöchiometrie (Überschuss Disulfid-Ligand) könnte ebenfalls eine geeignete Syntheseroute zu gemischtvalenten Cu^{I/II}-Komplexe darstellen. Beschrieben sind ähnliche Reaktionen ausgehend von großen polydentaten N₂S₂-Disulfid-Liganden und Cu^I-Salzen von Mandal et al. [101] sowie Itoh et al. [61] Ein weiterer Vorteil dieser Ligandengruppe besteht in der Möglichkeit, das Guanidin-Disulfid-Hybrid mit geeigneten Reduktionsmitteln wie Borohydriden zu den entsprechenden Guanidin-Thiolaten zu reduzieren. Der Einsatz dieser Guanidin-Thiolat-Liganden in Metathese-Reaktionen mit Cu^{II}-Salzen in unterschiedlichen Stöchiometrien könnte durch partielle Reduktion von Cu^{II} zu Cu^I unter gleichzeitiger Oxidation des überschüssigen Guanidin-Thiolats zum Disulfid zu gemischtvalenten Cu^{I/II}-Thiolat-Komplexen führen (vgl. Kap. 1.6.2, Thiolat-Route von Tolman [47]).

Des Weiteren bilden 2-Aminoethanthiol und Aminothiophenol gute Ausgangsverbindungen für die Synthese mehrzähliger Guanidinliganden, wenn die Substituenten der gebildeten Thioether-Funktion weitere Aminogruppen bzw. stickstoffhaltige Donorsysteme wie z.B. Pyridine oder Schiffsche-Basen besitzen. Auch die Synthese tripodaler Schwefel-Guandinsysteme mit einem Thioether-Substituenten und zwei Guanidin-Funktionen ist interessant, denn analog aufgebaute Tris-Guanidinsysteme zeigten eine überraschende Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung. [39] Daneben beschreiben Karlin et al. [52] und Kodera et al. [50] die Möglichkeit, mit einem schwefelhaltigen tripodalen Pyridin-System eine Kupfer(II)-Peroxo-Spezies bzw. eine Kupfer(II)-Hydroperoxo-Spezies zu stabilisieren (vgl. Kap. 1.6.3).

Die Chlorformamidiniumchloride

Zur Zeit existiert eine breite Palette an synthetisch zugänglichen Chlorformamidiniumchloriden bzw. Vilsmeier-Salzen.[66a] Um die prinzipiellen Koordinationseigenschaften der Schwefel-Guanidinliganden hinreichend zu untersuchen, wurden die beiden Vilsmeier-Salze Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (**V1**) und Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (**V2**) für die Guanidinsynthese ausgewählt (Abb. 3.1), denn die Unterschiede in der chemischen Konstitution der beiden Vilsmeier-Salze beeinflusst maßgeblich die Donoreigenschaften der koordinierenden δ -Imin-Donorfunktion (vgl. Kap. 1.7.2). Gleichzeitig bieten die resultierenden Tetramethylguanidino- (**TMG**) bzw. Dimethylethylenguanidino-Funktionen (**DMEG**) verschiedene räumliche und sterische Ansprüche und könnten durch Packungseffekte die Kristallisationsprozesse der entsprechenden Kupfer-Komplexe unterschiedlich beeinflussen. Im Vergleich zu anderen Chlorformamidiniumchloriden sind **V1** und **V2** in guten Ausbeuten aus der Synthese der entsprechenden Harnstoffe und Phosgen zugänglich und können unter inerte Atmosphäre in einer Glovebox mehrere Wochen gelagert werden.

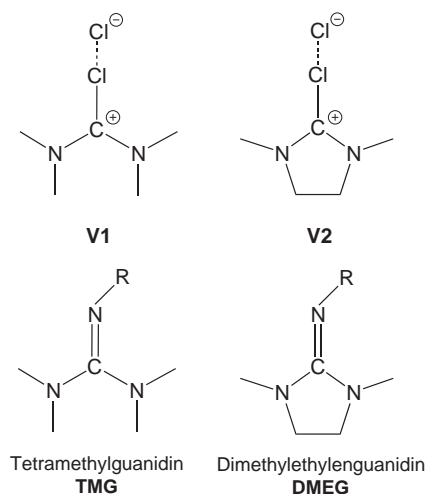


Abb. 3.1: Die beiden Vilsmeier-Salze und die zugehörigen Guanidinfunktionen.

Die Guanidinsynthese

Die Umsetzung der unterschiedlich konstituierten Thioether- und Disulfid-Amin-Ausgangsverbindungen zu Guanidinliganden erfolgte nach dem Syntheseprotokoll von Kantlehner (Abb. 3.2). Dabei wurde das Vilsmeier-Salz und die Hilfsbase Triethylamin stöchiometrisch zu der im Molekül vorhandenen Anzahl an Amino-Gruppen eingesetzt. Das während der Reaktion gebildete HNet_3Cl wurde mit NaOH in die freie Base überführt. Anschließend wurde das Lösungsmittel sowie das Et_3N unter vermindertem Druck entfernt. Das verbleibende Guanidiniumhydrochlorid wurde mit wässriger KOH -Lösung (50 %) versetzt und das freie Guanidin mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Die erhaltenen Schwefel-Guanidinliganden wurden als Flüssigkeiten, Öle oder Feststoffe in Ausbeuten zwischen 50-95 % isoliert.

In den nächsten Kapiteln erfolgt eine schematische Übersicht über die synthetisierten Schwefel-Guanidinliganden ausgehend von zweizähligen über mehrzählige bis zu disulfidhaltigen und tripodalen Schwefel-Guanidinsystemen.

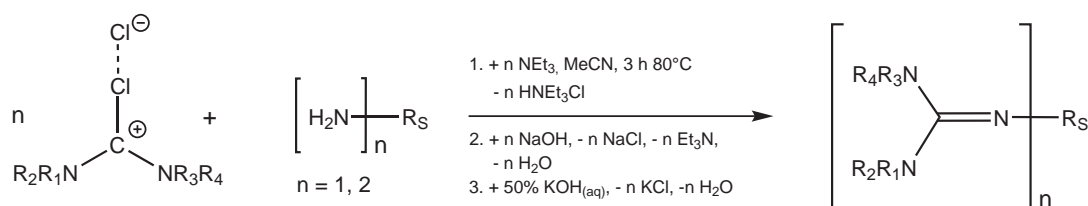


Abbildung 3.2: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von Guanidinliganden ($R_S =$ Molekülrest mit Thioether- oder Disulfid-Funktion).

3.1.1 Zweizählige Schwefel-Guanidinliganden

Für die Synthese von zweizähligen Thioether-Guanidinliganden wurden zunächst die beiden Grundbausteine 2-Aminoethanthiol bzw. Aminothiophenol ausgewählt. Der erste Grundbaustein zeichnet sich durch einen aliphatischen und damit flexiblen C2-Spacer aus während Aminothiophenol über einen aromatischen und damit planaren sowie rigiden C2-Spacer verfügt. Außerdem wurde mit 3-(Methylthio)propylamin ebenfalls ein Thioamin mit einem aliphatischen und flexiblen C3-Spacer eingesetzt. Die Synthese der entsprechenden Amin-Thioether Gua-S-R mit z.B. $R = \text{Me, Et, } ^t\text{Bu, Ph, Bz}$ und CPh_3 ließ über den räumlichen und sterischen Anspruch der Substituenten – neben dem Spacer als ersten Freiheitsgrad – den zweiten Freiheitsgrad im schrittweisen Aufbau der Guanidinliganden zu. Den dritten Freiheitsgrad stellte die Wahl des Vilsmeier-Salzes und damit die Synthese der Guanidin-Funktion dar. Über die drei Freiheitsgrade Spacer, Substituent am Schwefel und Guanidinfunktion konnten die sterischen sowie elektronischen Eigenschaften der Schwefel-Guanidinliganden beeinflusst werden. Die Synthese der Amin-Thioether-Vorstufen gelang in der Regel aus der Umsetzung von 2-Aminoethanthiol und

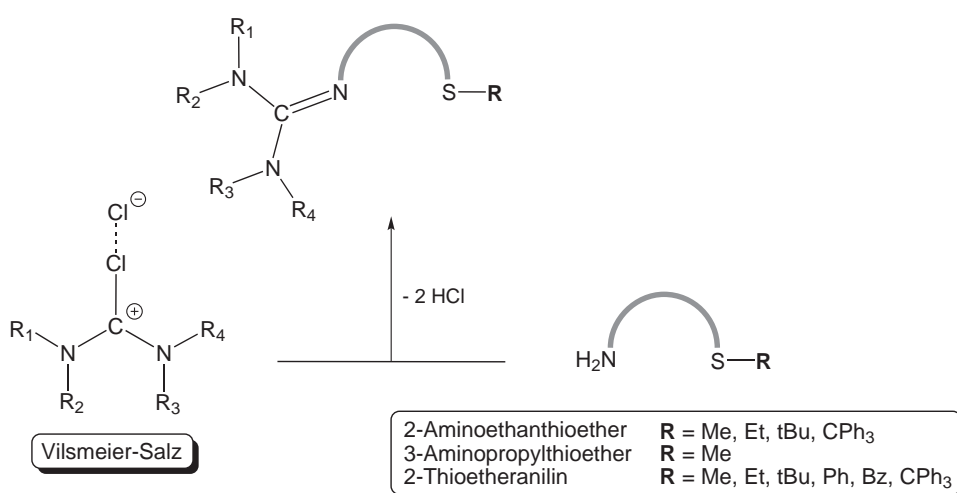


Abbildung 3.3: Modulares Aufbauprinzip von zweizähligen Thioether-Guanidinliganden der Ligandengruppe LG-1.

Aminothiophenol mit den entsprechenden Mono-Alkyl- bzw. Benzyl-Halogeniden in Gegenwart einer Base wie Ethanolat oder KOH. Eine weitere Synthesemöglichkeit lag in der Umsetzung der Thiole mit den Alkylalkoholen in Gegenwart einer starken Säure wie Trifluoressigsäure unter Wasserabspaltung.[99] Abbildung 3.3 skizziert das modulare Aufbauprinzip der Thioether-Guanidinliganden.

3.1.2 Dreizählige Schwefel-Guanidinliganden

Die Synthese dreizähliger Schwefel-Guanidinliganden wurde durch den Einbau einer weiteren Guanidingruppe oder eines allgemein donorfähigen Substituenten in der Thioether-Funktion erreicht. Abbildung 3.4 links zeigt einen dreizähligen Schwefel-Bisguanidin-Liganden mit zwei Guanidingruppen sowie einer Sulfid-Gruppe als zentraler Einheit. Anstelle der zweiten Guanidineinheit ist der Einbau sterisch weniger anspruchsvoller Gruppen wie NMe_2 oder Pyridin möglich (Abb. 3.4, rechts). Gleichzeitig bleibt die Variationsmöglichkeit bezüglich der Spacer erhalten. In Frage kommen C2/C3-Spacer mit aromatischem oder aliphatischem Grundgerüst. Abbildung 3.9 zeigt eine Übersicht der synthetisierten dreizähligen Liganden.

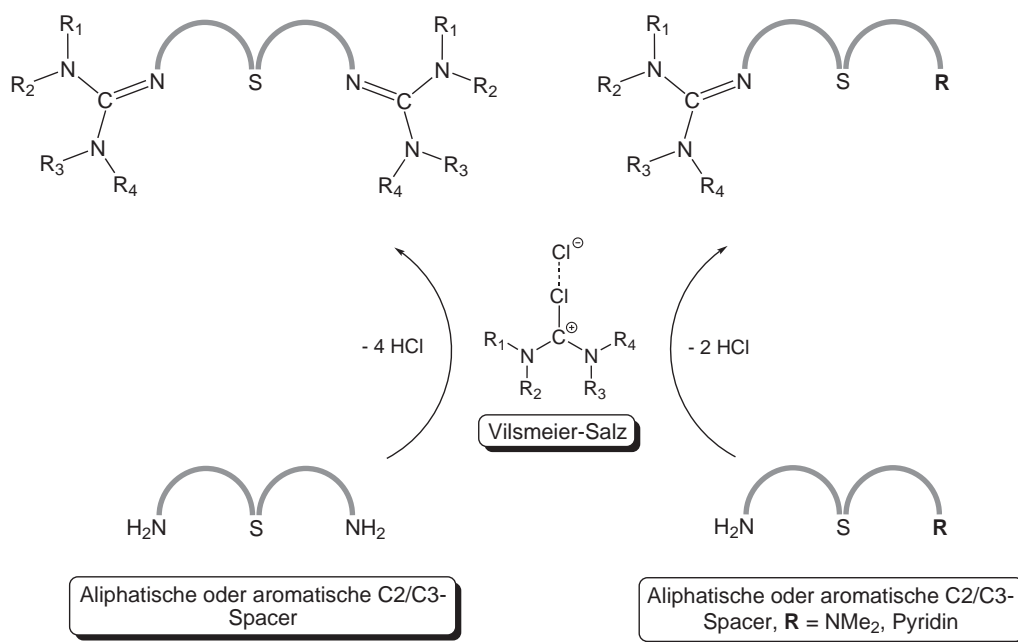


Abbildung 3.4: Modulares Aufbauprinzip von dreizähligen schwefelhaltigen Mono- und Bisguanidinliganden der Ligandengruppe LG-2.

3.1.3 Vier- und fünfzählige Schwefel-Guanidinliganden

Im Bereich polydentater schwefelhaltiger Guanidinliganden wurden vier- und fünfzählige Bisguanidinliganden synthetisiert. Der Aufbau erfolgte durch Umsetzung entsprechender

Bis-Alkyl/Benzyl-Halogenide mit zwei Äquivalenten 2-Aminoethanthiol bzw. Aminothiophenol in Gegenwart einer Base wie Ethanolat oder KOH. Auch in diesem Fall ist die Variationsmöglichkeit bezüglich der Spacer sehr umfangreich. So ist die Synthese rein aliphatischer, rein aromatischer oder gemischt aliphatisch-aromatischer Systeme möglich. Gleichzeitig können über den Spacer wie z.B. 2,6-Bis(methyl)pyridin weitere Donorfunktionen eingebaut werden (Abb. 3.5). Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau dieser Ligandengruppe. In Abbildung 3.9 ist eine Übersicht der synthetisierten Guanidinliganden zu finden.

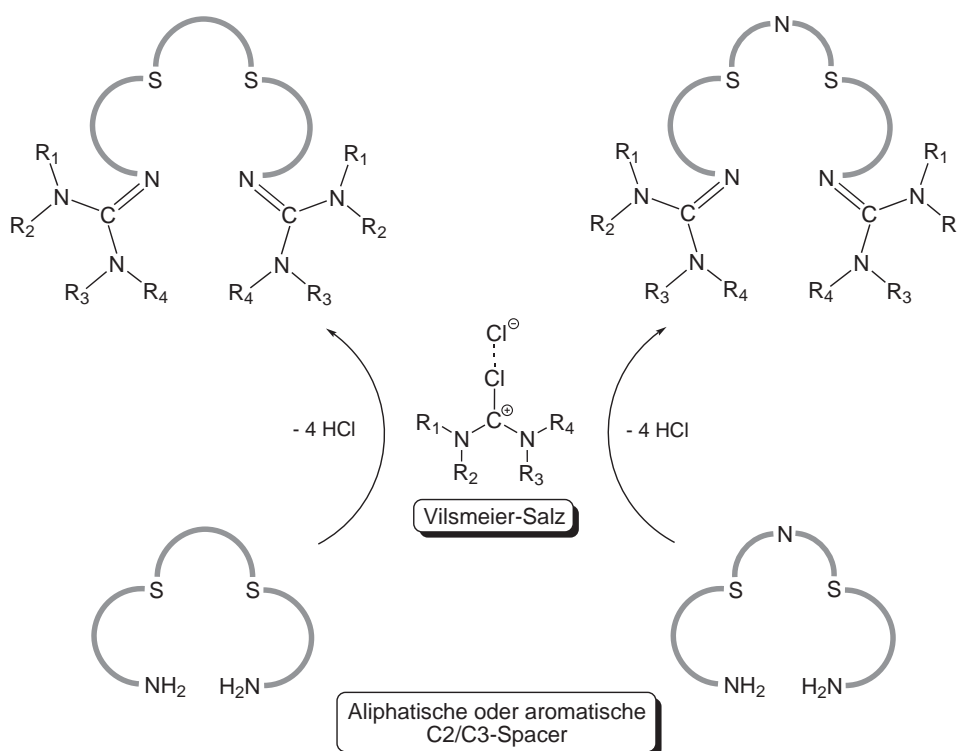


Abbildung 3.5: Modulares Aufbauprinzip von vier- und fünfzähligen schwefelhaltigen Bisguanidinliganden der Ligandengruppe LG-3.

3.1.4 Disulfid-Guanidinliganden

Für die Synthese von Disulfid-Guanidinliganden wurden zunächst die entsprechenden Disulfid-Amine benötigt. Ausgehend von den beiden Grundbausteinen 2-Aminoethanthiol bzw. Aminothiophenol waren die beiden Disulfid-Analoga 2,2'-Dithiodianilin und Cysteamin die naheliegendsten Verbindungen. 2,2'-Dithiodianilin ist durch die Reduktion von Bis(2-nitrophenyl)disulfid mit Hydrazin-Hydrat/Raney Nickel oder durch Oxidation von Aminothiophenol mit Iod oder Fe^{III} -Salzen zugänglich. Cysteamin kann durch Oxidation des entsprechenden Thiols mit Iod oder 30 % H_2O_2 -Lösung hergestellt werden. Abbildung 3.6 zeigt den Aufbau der Disulfid-Guanidinliganden. In zentraler Position flankiert von zwei Guanidineinheiten ist die Disulfid-Gruppe in der Lage, als neutraler S_2 -Donorset

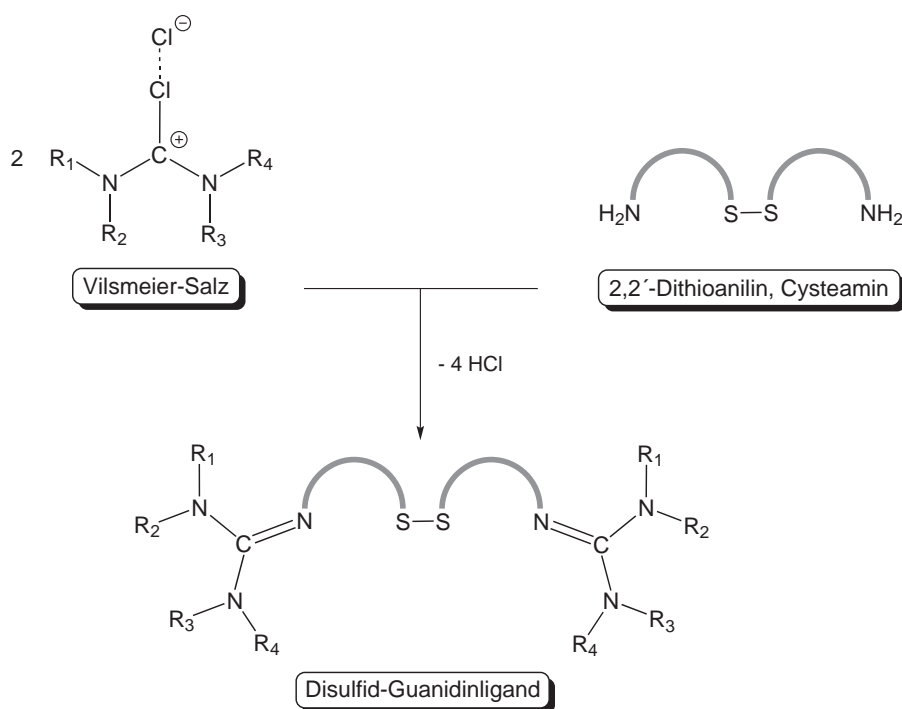


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung von Disulfid-Guanidinliganden der Ligandengruppe LG-4.

zu fungieren. Dagegen eröffnet die Reduktion der Disulfid-Gruppe mit geeigneten Reduktionsmitteln wie z.B. Borohydriden oder direkt mit Cu^{I} -Salzen den Einstieg in die Kupfer-Thiolat-Chemie.

3.1.5 Tripodale Schwefel-Guanidinliganden

Der Aufbau tripodaler Schwefel-Guanidinliganden ist über eine Vier-Stufen-Synthese möglich (Abb. 3.7). Im ersten Schritt wurde die Synthese der tripodalen Thioether-Bisamine als Vorstufen der Guanidinliganden entwickelt und optimiert. Ausgehend vom Diethylentriamin konnte der Aufbau zum tripodalen Grundgerüst am sekundären Amin erfolgen. Hierzu wurden die beiden primären Amine des Triamins als Phthalimid geschützt und die Addition an das sekundäre Amin mit unterschiedlich substituierten Thioether-Benzyl-Halogeniden unter basischen Bedingungen ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeCN}$) durchgeführt. Das freie Bisamin wurde aus Hydrazin-Hydrat/EtOH erhalten und mit 2 Äquivalenten Vilsmeier-Salz in die Guanidinform überführt. Die Umsetzung des Phthalimids mit Thioether-Alkyl-Halogeniden führte nicht zu den gewünschten Produkten. Die Variation der Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Base und Reaktionsdauer ergab keine Substitutionsprodukte wie im Fall der Thioether-Benzyl-Halogenide. Nach Beenden der Reaktion wurde das Phthalimid fast vollständig isoliert. Abbildung 3.8 zeigt rechts das Leitmotiv tripodaler Guanidinliganden, links ist die in dieser Arbeit realisierte Variante zu sehen. In der Literatur sind eine ganze Reihe tripodaler Ligandensysteme bekannt.[65] Der Aufbau

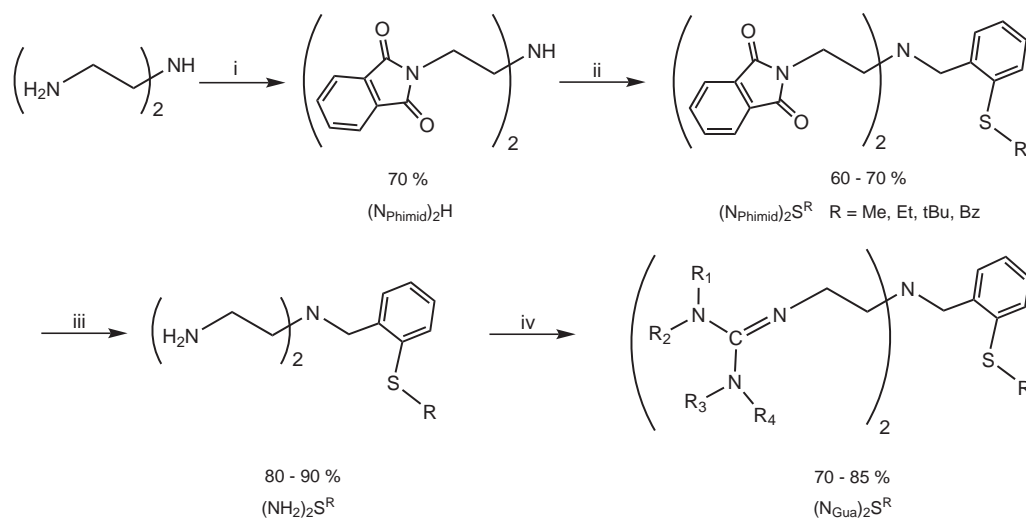


Abbildung 3.7: Synthese eines tripodalen Thioether-Bisguanidinyliganden.

i: Phthalanhydrid/AcOH, Rückfluss, 4h; ii: K_2CO_3 /MeCN, XCH_2PhSR , Rückfluss, 3h; iii: NH_2NH_2 /EtOH, Rückfluss, 8h; iv: Methode Kantlehner.

kann mit diversen aromatischen oder aliphatischen C2/C3-Sapacern sowie mit unterschiedlichen Donorfunktionen wie Thioethern, Pyridinen oder Schiffchen-Basen erfolgen. Bis heute wurde jedoch nur ein einziger tripodaler Tris-Guanidinligand im Arbeitskreis Sundermeyer synthetisiert.[71a] Das System besitzt drei Guanidinfunktionen, die jeweils über einen aliphatischen Etylenspacer mit dem zentralen Stickstoffatom verbunden sind (siehe Abb. 3.8 rechts, R = Guanidin). Abbildung 3.9 zeigt eine Gesamtübersicht der synthetisierten Schwefel-Guanidinliganden, die in sechs Ligandengruppen (**LG**) unterteilt sind. Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur der Schwefel-Guanidinliganden ist in Abbildung 3.10 aufgeführt.

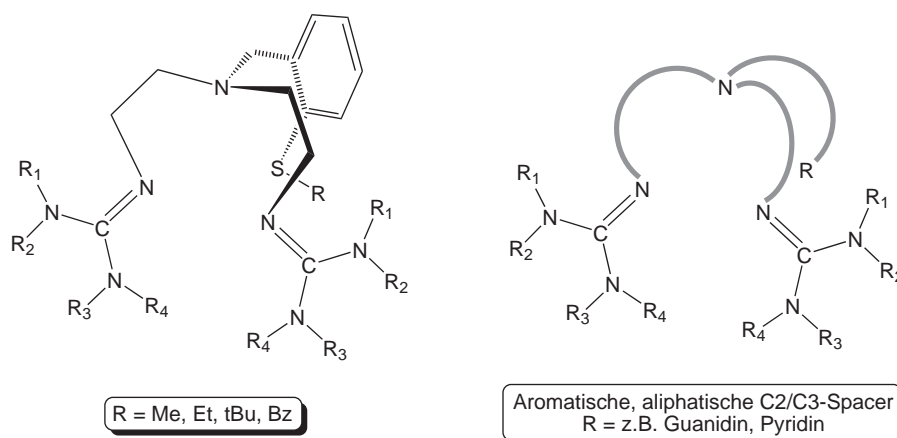
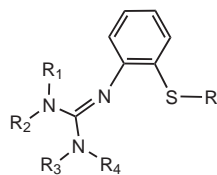
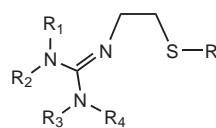


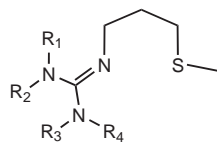
Abbildung 3.8: Synthetisierte Bisguanidinyliganden (links, Ligandengruppe LG-5) sowie Leitmotiv für den allgemeinen Aufbau eines tripodalen Guanidinyliganden (rechts).

LG-1 Bidentat-C2


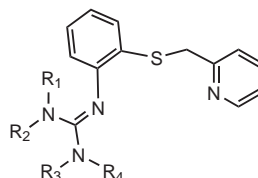
R =
 Me L1-1, L1-2
 Et L2-1, L2-2
^tBu L3-1, L3-2
 Ph L4-1, L4-2
 Bz L5-1, L5-2
 CPh₃ L6-1, L6-2



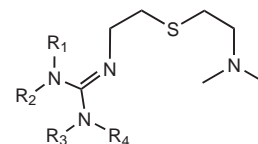
R =
 Me L7-1, L7-2
 Et L8-1, L8-2
^tBu L9-1, L9-2
 CPh₃ L10-1, L10-2

LG-1 Bidentat-C3


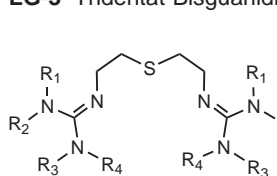
L11-1, L11-2

LG-2 Tridentat-Monoguanidin


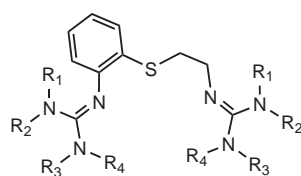
L12-1, L12-2



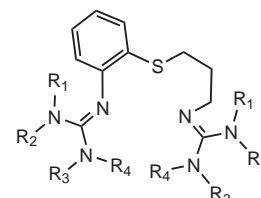
L13-1, L13-2

LG-3 Tridentat-Bisguanidin


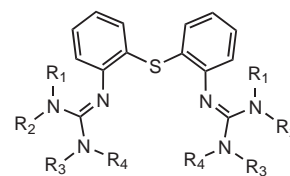
L14-1, L14-2



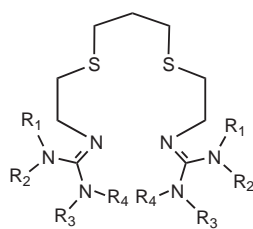
L15-1, L15-2



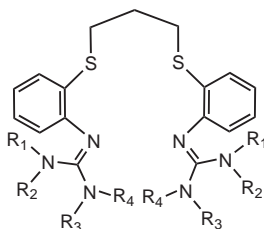
L16-1, L16-2



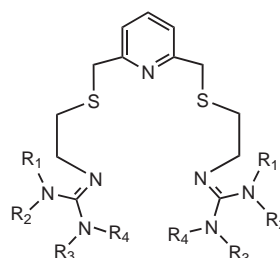
L17-1, L17-2

LG-4 Tetra-/Pentadentat-Bisguanidin


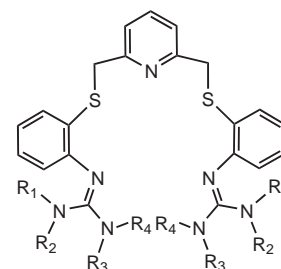
L18-1, L18-2



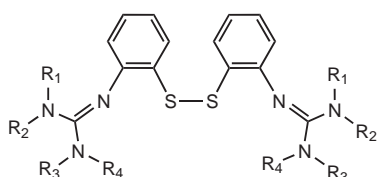
L19-1, L19-2



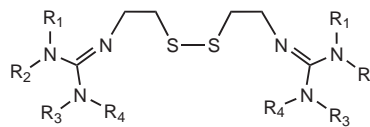
L20-1, L20-2



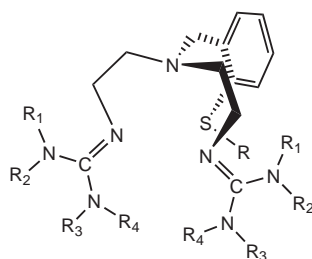
L21-1, L21-2

LG-5 Disulfid-Bisguanidin


L22-1, L22-2



L23-1, L23-2

LG-6 Tripodal


R =
 Me L24-1
 Et L25-1, L25-2
^tBu L26-1
 Bz L27-1

LX-Y
 X = Ligandennummer
 Y = 1: TMG, 2: DMEG

Abbildung 3.9: Schematische Übersicht der synthetisierten Schwefel-Guanidinliganden.

LG-1		LG-2		LG-3	
L1 - L6	Gua _{ph} SR	L12	Gua _{ph} S _{bzPy}	L14	(Gua _{et}) ₂ S
L7 - L10	Gua _{et} SR	L13	Gua _{ph} S _{et} NMe ₂	L15	Gua _{ph} S _{et} Gua
L11	Gua _p SR			L16	Gua _{ph} S _p Gua
				L17	(Gua _{ph}) ₂ S
LG-4		LG-5		LG-6	
L18	(Gua _{et} S) _{2p}	L22	(Gua _{ph} S) ₂	L24 - L27	(Gua _{et}) ₂ N _{bz} SR
L19	(Gua _{ph} S) _{2p}	L23	(Gua _{et} S) ₂		
L20	(Gua _{et} S) _{2bzPy}				
L21	(Gua _{ph} S) _{2bzPy}				

ph = phenylen Spacer, et = ethylen Spacer, p = propylen Spacer, bzPy = Benzyl-Pyridin,
_{et}NMe₂ = Ethylen-dimethylamino, R = Me, Et, ^tBu, Ph, Bz, CPh₃, Gua = TMG, DMEG

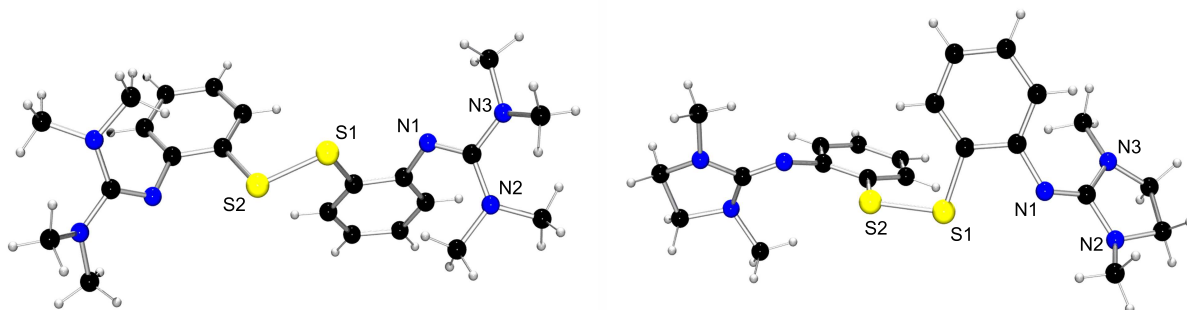
Abbildung 3.10: Nomenklatur der synthetisierten Schwefel-Guanidinliganden.

3.2 Kristallstrukturen ausgewählter Schwefel-Guanidinliganden

3.2.1 Kristallstrukturen von Disulfid-Guanidinliganden

Die Kristallstrukturen der zwei Guanidinliganden (TMG_{ph}S)₂ (**L22-1**) und (DMEG_{ph}S)₂ (**L22-2**)[102] waren in zweierlei Hinsicht interessant: Allen et al. berichteten von Korrelationsanalysen zwischen dem C-S-S-C-Torsionswinkel τ sowie der S-S-Bindungslänge.[103] Demnach findet man für $\tau = 75 - 105^\circ$ korrespondierende S-S-Bindungslängen von 2.031 Å. Für $\tau = 0-20^\circ$ sind deutlich längere S-S-Bindungslängen mit 2.070 Å zu erwarten. Des Weiteren wurden in einigen aromatischen Disulfid-Systemen $p\pi-d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem π -System der Phenylringe sowie leeren d-Orbitalen der Disulfid-Schwefelatome beobachtet.[104] $p\pi-d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Thiolat-Donorgruppen und aromatischen Systemen sind ebenfalls bekannt.[105]

Einkristalle der Liganden **L22-1** und **L22-2** konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Acetonitril-Lösung von **L22-1** und **L22-2** erhalten werden.

Abbildung 3.11: Molekülstruktur von (TMG_{ph}S)₂ (**L22-1**, links) und (DMEG_{ph}S)₂ (**L22-2**, rechts) im Festkörper.

L22-1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. **L22-2** kristallisiert ebenfalls monoklin, jedoch in der Raumgruppe Pc mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **L22-1** und **L22-2** (Abb. 3.11) zeigen für beide Disulfide eine ähnliche Anordnung der Guanidingruppen sowie der gegeneinander verdrehten Phenylringe. Auch die wesentlichen Strukturparameter weisen keine signifikanten Unterschiede auf. So liegen die C-S-S-C-Torsionswinkel τ bei $83.80(9)^\circ$ in **L22-1** und $84.65(10)^\circ$ in **L22-2**. Zusammen mit einer durchschnittlichen S-S-Bindungslänge von 2.042 \AA passen die Strukturparameter sehr gut in das Koordinationsschema von Allen et al. Für 2,2-Diaminodiphenyldisulfid berichten Lee et al. von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den p_z -Orbitalen der beiden C-S-S-C-Kohlenstoffatome als Teil des aromatischen π -Systems sowie leeren d -Orbitalen der Disulfid-Schwefelatome.[104a] In der beschriebenen Kristallstruktur liegen die p_z -Orbitale der beiden C-Kohlenstoffatome in der C-S-S-

bzw. C-S-S-Ebene, und der Phenylring steht fast senkrecht zu den beiden C-S-S-Ebenen mit einem Torsionswinkel von 83° (links, Abb. 3.12). Im Gegensatz dazu stehen in **L22-1** und **L22-2** die p_z -Orbitale fast senkrecht zu den C-S-S-Ebenen und die Phenylringe liegen mit den C-S-S-Einheiten fast in einer Ebene (C-C-S-S-Torsionswinkel: 12.5° in **L22-1** und 5° in **L22-2** (av)) (rechts, Abb. 3.12). Damit sind $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen ausgeschlossen. Eine Strukturrecherche mit der Cambridge Struktur-Datenbank ergab 31 kristallisierte größtenteils azyklische Disulfid-Verbindungen mit einem Stickstoff-Substituenten in der ortho-Position des Phenylrings. Die Hälfte der Verbindungen besitzt keine $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen. Ein Vergleich der Verbindungen untereinander ergab, dass elektronenreiche Substituenten mit einem +M-Effekt wie z.B. die RNH -, NR_2 - oder NH_2 -Donorgruppen entscheidend zur Ausbildung von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen beizutragen. So führt die Substitution der Amino- durch die elektronenziehende Nitrogruppe (-M-Effekt) im Bis(2-nitrophenyl)disulfid zum Verlust von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen.[106] Mit einer Imin-Funktion in der ortho-Position passen **L22-1** und **L22-2** sehr gut in die Gruppe von Disulfid-Systemen ohne $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen.

Die $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$ -Bindungslängen in **L22-1** liegen im Bereich von $1.365(2)$ bis $1.379(2) \text{ \AA}$, und die beiden C=N-Doppelbindungen weisen mit durchschnittlich 1.302 \AA fast identische Bindungslängen auf. In **L22-2** liegen vergleichbare strukturelle Verhältnisse vor ($\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$: $1.362(3) - 1.383(3) \text{ \AA}$, C=N: 1.298 \AA (av)). Die Winkelsummen der zentralen C_{Gua} -Kohlenstoffatome liegen in **L22-1** und **L22-2** bei 360° , wobei die einzelnen N-C-N-Bindungswinkel deutlich vom idealen Wert (120°) einer trigonal-planaren

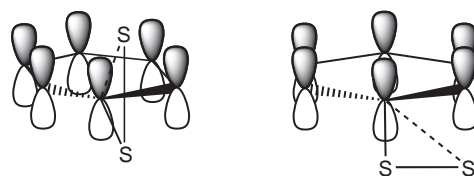


Abb. 3.12: Disulfid-Systeme mit (links) und ohne (rechts) $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen.

Die $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$ -Bindungslängen in **L22-1** liegen im Bereich von $1.365(2)$ bis $1.379(2) \text{ \AA}$, und die beiden C=N-Doppelbindungen weisen mit durchschnittlich 1.302 \AA fast identische Bindungslängen auf. In **L22-2** liegen vergleichbare strukturelle Verhältnisse vor ($\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$: $1.362(3) - 1.383(3) \text{ \AA}$, C=N: 1.298 \AA (av)). Die Winkelsummen der zentralen C_{Gua} -Kohlenstoffatome liegen in **L22-1** und **L22-2** bei 360° , wobei die einzelnen N-C-N-Bindungswinkel deutlich vom idealen Wert (120°) einer trigonal-planaren

Umgebung abweichen. In **L22-1** findet man Werte von 115.4(2) bis 125.5(2)°, in **L22-2** von 108.3(2) bis 131.9(2)°. Die C=N-Doppelbindungen sind damit in **L22-1** und **L22-2** vollständig lokalisiert. Eine ähnliche Lokalisation findet man in den Guanidinliganden N,N'-Bis(dipiperidin-1-ylmethyl)-propan-1,3-diamin (**I**) und N,N'-bis-(1,3-dimethyl-perhydropyrimidin-2-yliden)propan-1,3-diamin (**II**).[107] Die Liganden besitzen einen aliphatischen Spacer und weisen kürzere C=N-Doppelbindungen von durchschnittlich 1.276 Å in (**I**) und 1.284 Å in (**II**) auf. Die entsprechenden N_{Amin}-C_{Gua}-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.392(1) bis 1.404(1) Å in **I** und 1.375(3) bis 1.407(3) Å in **II**. Auch Bis(tetramethylguanidino)naphthalen zeigt mit einer durchschnittlichen C=N- und N_{Amin}-C_{Gua}-Bindungslänge von 1.282 Å und 1.384 Å ähnliche Werte.[67b] In Bis(tetramethylguanidino)biphenyl – mit einer protonierten C=N-Imingruppe – wird eine Delokalisation der positiven Ladung über alle drei C-N-Bindungen der Guanidinfunktion beobachtet.[84b] Die Bindungslängen liegen hier zwischen 1.31(1) und 1.34(1) Å. Daneben zeigen auch nicht protonierte Guanidine wie 2-Cyanoguanidin mit C-N-Bindungslängen im Bereich von 1.333(1) bis 1.344(1) Å eine Delokalisation der C-N-Bindungen. In diesem Fall sind Resonanzeffekte der Cyano-Gruppe für die beobachtete Delokalisierung verantwortlich.[108]

3.2.2 Struktureller Vergleich protonierter Schwefel-Guanidinliganden

Um die strukturellen Eigenschaften der synthetisierten Schwefel-Guanidinliganden näher zu untersuchen, werden drei weitere Kristallstrukturen näher betrachtet: die Kristallstrukturen des aliphatischen zweizähligen Schwefel-Guanidinliganden TMG_{et}SCPh₃ (**L10-1**)[109] und der protonierten Form [H(TMG_{et}SCPh₃)]I (**[HL10-1]I**), sowie die Kristallstruktur des aromatischen Analogons [H(TMG_{ph}SCPh₃)]Cl (**[HL6-1]Cl**). Die Strukturdaten von **[HL6-1]Cl** könnten Informationen über den direkten Einfluss des aromatischen Spacers auf die Bindungssituation innerhalb einer protonierten CN₃-Guanidinfunktion im Vergleich zum aliphatischen Spacer in **[HL10-1]I** liefern. **[HL6-1]Cl** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen.

Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.13 dargestellt. **L10-1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Dagegen liegen in der triklinen Elementarzelle von **[HL10-1]I** (Raumgruppe P $\bar{1}$) nur zwei Moleküle vor (Abb. 3.14).

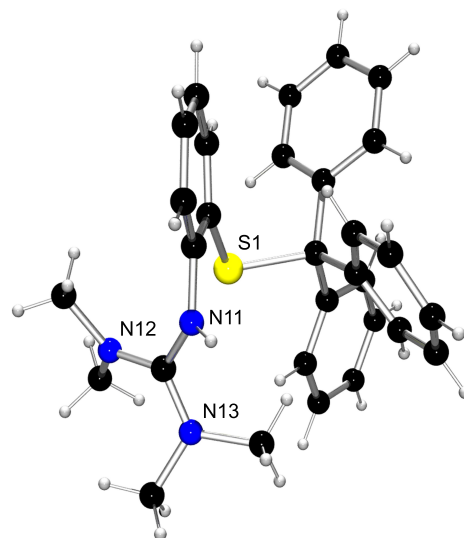


Abb. 3.13: Struktur von **[HL6-1]⁺** im Festkörper.

In **L10-1** ist die C=N-Bindungslänge mit 1.281(2) Å – wie erwartet – deutlich kürzer als die beiden N_{Amin}-C_{Gua}-Einfachbindungen mit 1.399(2) und 1.392(2) Å und liegt im Bereich anderer Guanidinliganden.[102,107,109] Das zentrale Kohlenstoffatom C_{Gua} ist bei einer Summe der umgebenden Winkel von 360.0° ideal planar koordiniert. Die N-C-N-Bindungswinkel variieren im Bereich von 114.51(13) bis 125.31(14)°. Mit Summen der umgebenden Winkel von 359.9° sind die beiden Stickstoffatome der Dimethylaminogruppen ebenfalls planar koordiniert. Das Imin-Stickstoffatom kann mit einer Summe der umgebenden Winkel von 360° als sp²-hybridisiert betrachtet werden. Die C-N-Bindungen in **[HL10-1]I** weisen mit 1.342(3), 1.338(3) und 1.336(3) Å keine signifikanten Abweichungen auf und das zentrale Kohlenstoffatom C_{Gua} ist mit fast gleichen N-C-N-Bindungswinkeln ideal planar koordiniert. Der S-C-C-N-Torsionswinkel beträgt in **L10-1** 66.0° und in **[HL10-1]I** 18.8°. In **[HL6-1]Cl** liegen ähnliche Strukturverhältnisse vor: die N_{Amin}-C_{Gua}-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.323(8) bis 1.354(9) Å. Dagegen ist die N_{Gua}-C_{Arom}-Bindungslänge mit 1.425(8) Å deutlich länger und vergleichbar mit der N_{Gua}-C_{Al}-Bindungslänge von 1.466(3) Å in **[HL10-1]I**. Im Phenylring variieren die Bindungslängen von 1.381(9) bis 1.424(10) Å. Zusammengefasst kann daher eine Beteiligung des aromatischen π-Systems an der Bindungsdelokalisation innerhalb der protonierten Guanidinfunktion ausgeschlossen werden. Viele strukturell bereits charakterisierte Guanidiniumkationen zeigen eine Delokalisierung der C=N-Bindung innerhalb der CN₃-Guanidinfunktion. Vergleicht man die Strukturdaten der Mono- und Bis-Guanidiniumkationen untereinander, so fällt auf, dass die Struktur der Kationen weitgehend unabhängig von der Anwesenheit von Alkyl- und Arylsubstituenten ist. So liegen die drei zentralen C-N-Bindungslängen im Bereich von 1.32 Å in unsubstituierten Guanidiniumkation [C(NH₂)₃]⁺[84b] bis ca. 1.39 Å im 1,1,3,3-Tetramethyl-2-phenyl-2-(2,6-diphenyl-4-pyridio)guanidinium-Kation.[110] Die Verdrillung und Deplanarisierung der NR₂-Substituenten aus der zentralen planaren CN₃-Guanidineinheit ist ein weiteres Strukturmerkmal der Guanidinliganden und ein Hinweis auf die beachtlichen sterischen

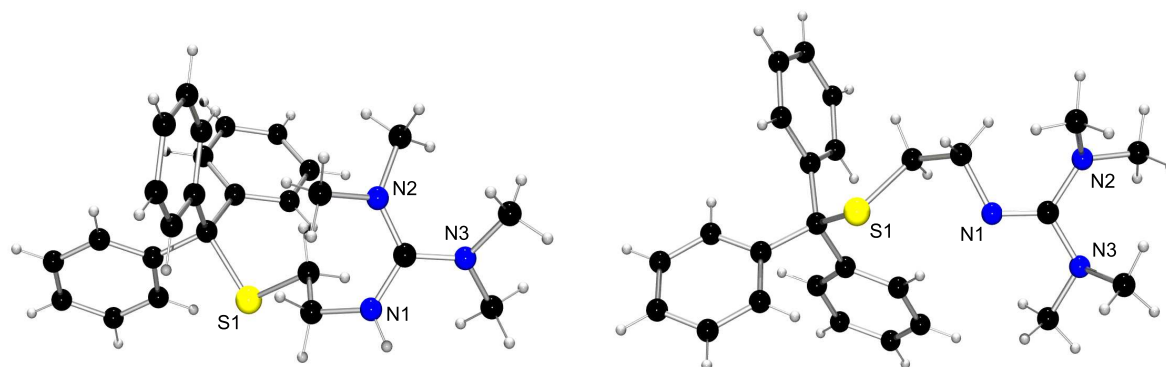


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von **[HL10-1]⁺** (links) und **L10-1** (rechts) im Festkörper.

Wechselwirkungen der NR_2 -Substituenten innerhalb der Guanidinfunktion. Das Ausmaß der Verdrillung kann durch den Winkel v zwischen der CN_3 -Guanidin- und der $\text{C}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}(\text{C}_{\text{Alkyl}})_2$ -Ebene beschrieben werden. In Tabelle 3.2 sind die mittleren Ebenenwinkel für die diskutierten Molekülstrukturen zusammengestellt. In den Tetramethylguanidino-Liganden **L22-1** und **L10-1** liegt der Mittelwert von v bei 30.0 (23.2 - 36.1°) und 40.0° (47.1, 35.7°). In den protonierten Verbindungen [**HL10-1**]**I** liegt der Mittelwert bei 30.1, in [**HL6-1**]**Cl** fast gleich bei 28.0°. Für das Hexamethylguanidinium-Kation wurden in verschiedenen Strukturen Verdrillungswinkel zwischen 31 und 37° gefunden.[111] In weiteren protonierten Guanidinliganden wurden ähnliche Werte vor. Die Delokalisierung wirkt demnach der sterischen Wechselwirkungen der Substituenten entgegen und nivelliert die einzelnen Verdrillungswinkel. Es gibt jedoch auch Ausnahmen: so findet man im 1,1,3,3-Tetramethyl-2-phenyl-2-(2,6-diphenyl-4-pyrilio)guanidinium-Kation Verdrillungswinkel bis zu 55°.[110] Damit scheint auch die starke propellerartige Beweglichkeit der NR_2 -Substituenten keinen Einfluss auf die Delokalisierungsmöglichkeit der positiven Ladung zu besitzen. Für die Dimethylethylenguanidin-Liganden wird die Verdrillungsmöglichkeit durch das geschlossene Guanidinsystem unterbunden. So liegt der durchschnittliche Winkel v in **L22-2** bei 12.9° (Tab. 3.2).

Um die Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion zu beschreiben, wurde der Strukturparameter ρ eingeführt.[112] Der Strukturparameter wird aus dem Verhältnis der C=N-Bindungslänge a zu der Summe der beiden $\text{C}_{\text{Gua}}\text{-NR}_2$ -Bindungslängen b und c gebildet: $\rho = 2a/(b+c)$. Tabelle 3.2 zeigt die ρ -Werte der diskutierten Ligand-Strukturen. Die deutlich erhöhten ρ -Werte für die aromatischen Disulfid-Guanidinliganden **L22-1** und **L22-2** gegenüber dem aliphatischem Ligand **L10-1** sprechen für eine Beteiligung des aromatischen Systems an der Delokalisation innerhalb der Guanidinfunktion. So findet man auch für den aromatischen Liganden 2,2-Bis[2N-(1,1,3,3-tetramethyl-guanidin)]-diphenylenamin – mit einer zentralen RNHR-Einheit anstelle einer Disulfid-Gruppe – einen erhöhten ρ -Wert von 0.936.[71b] Der ρ -Wert für **L10-1** ist mit 0.918 deutlich kleiner und liegt im Bereich anderer aliphatischer Guanidinliganden.[107] Die protonierten

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel (Mittelwerte in [Å]/[°]) der diskutierten Verbindungen.

Verbindung	$\text{C}_{\text{Gua}}=\text{N}_{\text{Gua}}$	$\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$	ρ	v
L22-1 (TMG _{ph} S) ₂	1.302	1.371	0.949	30.0
L22-2 (DMEG _{ph} S) ₂	1.298	1.353	0.945	12.9
L10-1 TMG _{et} SCPh ₃	1.281	1.395	0.918	40
[HL10-1] I [H(TMG _{et} SCPh ₃)] I	1.342	1.337	1.004	30.1
[HL6-1] Cl [H(TMG _{ph} SCPh ₃)] Cl	1.348	1.338	1.001	28.0

Strukturen zeigen mit annähernd identischen C-N-Bindungslängen eine perfekte Delokalisation ($\rho = 1$).

3.3 Redox Eigenschaften ausgewählter Schwefel-Guanidinliganden

Mittels der Cyclovoltammetrie wurden die Redox Eigenschaften ausgewählter Schwefel-Guanidinliganden exemplarisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm der beiden aromatischen Disulfid-Guanidinliganden (TMG_{ph}S)₂ (**L22-1**) und (DMEG_{ph}S)₂ (**L22-2**) (1 mmol/l, $v_s = 100$ mV/s, interner Standard: Fc) in MeCN zeigt jeweils zwei charakteristische Signale: eine irreversible Oxidation bei 0.730 bzw. 0.750 V vs. NHE sowie eine quasi-reversible bis irreversible Reduktion bei -1.445 bzw. -1.410 V vs. NHE. Die quasi-reversible Reduktion tritt nur bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ($v_s = 20$ mV/s) auf. Cyclovoltammetrische Messungen der beiden aliphatischen Disulfid-Analoga **L22-1** und **L22-2** in DMF zeigen ebenfalls eine irreversible Oxidation bei 1.290 bzw. 1.164 V vs. NHE sowie eine irreversible Reduktion bei -1.3 bzw. -1.160 V vs. NHE ($v_s = 200$ mV/s). Damit kann eine Oxidation und Reduktion des aromatischen Systems der beiden Disulfid-Liganden **L22-1** und **L22-2** ausgeschlossen werden.

Die Redox Eigenschaften aliphatischer und aromatischer Sulfide (R-S-R) und Disulfide (R-S-S-R) sowie die Elektron-Transfer-Kinetik wurde bereits an zahlreichen Beispielen untersucht.[113] So zeigt das einfachste aromatische Disulfid, das Diphenyldisulfid, eine Zwei-Elektronen-Reduktion zum Thiolat (PhS^-) bei -1.6 V vs. SCE (0.1 mol/l, DMF, Au-Elektrode, $v_s = 100$ mV/s) und eine Oxidation zum PhS^\cdot -Radikal bei 0 V vs. SCE, welches sehr schnell zu Ausgangsprodukt dimerisiert (Reaktionsschema **R1** und **R3**, Abb. 3.15). Eine alternative und wahrscheinlichere Interpretation führt in einer ersten langsamen Reaktion zum Radikal-Anion $\text{RSSR}^{\cdot-}$, gefolgt von einer schnellen Zerfallsreaktion zu RS^- und RS^\cdot . Das RS^\cdot -Radikal wird über die Aufnahme eines weiteren Elektrons zum Thiolat reduziert (Reaktionsschema **R2**, Abb. 3.15).[114]

Weitere unterschiedlich substituierte ortho- und para-Aryl-Disulfide zeigen Reduktionspotentiale im Bereich von -0.48 bis -1.86 V vs. SCE (0.1 mol/l, $v_s = 200$ mV/s bzw. 10 mV/s).[114c] Die Reduktionspotentiale aliphatischer Disulfide wie z.B. Di-tert-Butyl-Disulfid (-2.71 V vs. SCE) oder Diphenylethandisulfid (-2.42 V vs. SCE) liegen im stärker

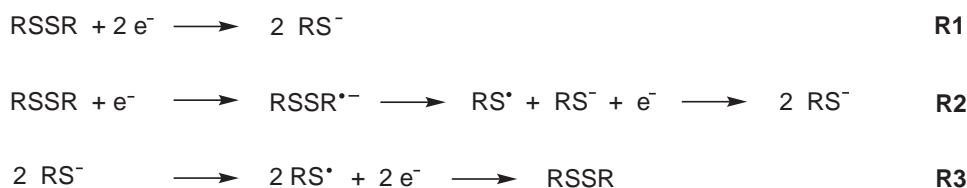


Abbildung 3.15: Mögliche Reduktionswege von Disulfiden zu Thiolaten.

negativen Bereich.[114a] Die Reduktionspotentiale variieren jedoch stark in Abhängigkeit von dem gewählten Elektrodenmaterial (Au, Pt, Glassy Carbon) sowie dem Lösungsmittel. Cyclovoltametrische Untersuchungen der vier Disulfid-Guanidinliganden unter den verwendeten Messbedingungen (Lösungsmittel: MeOH, MeCN, CH₂Cl₂ oder DMF; Arbeitselektrode: planare Pt-Elektrode (RDE); Potentialbereich von -3 bis + 3 V) zeigten jedoch keine Reduktion der Disulfid-Gruppe. Folgende Fakten sprechen dafür: Wird der negative Potentialbereich nicht durchfahren, bleibt der Oxidationspeak bei ca. 0.7 V vs. NHE bestehen. Damit ist der Oxidationspeak kein Folgepeak einer vorangegangenen Reduktion zum Thiolat. Ähnliche Untersuchungen an Diphenyldisulfid zeigten ein genau umgekehrtes Bild.[114a] Die beobachtete irreversible Reduktion und Oxidation ist ebenfalls bei rein stickstoffhaltigen Guanidinliganden zu beobachten. Der aromatische Ligand 2,2-Bis[2N-(1,1,3,3-tetramethyl-guanidin)]-diphenylenamin – mit einer zentralen RNHR-Einheit anstelle einer Disulfid-Gruppe zeigt in DMF eine irreversible Reduktion bei -1 V sowie eine irreversible Oxidation bei 1.2 V vs. NHE (0.001 mol/l, $v_s = 200$ mV/s).[71b] Für Ph₃-S-Aryl-Systeme ist aufgrund des resonanzstabilisierten Triphenylmethan-Radikals ebenfalls die elektrochemische Bildung einer Thiolat-Spezies über Radikal-Zwischenstufen möglich.[113a] Die Reduktionspotentiale für para-substituierte Ph₃-S-Aryl-Systeme liegen dabei im Bereich von -0.88 bis -2.26 V vs. SCE (0.1 mol/l, DMF, $v_s = 200$ mV/s). Die Cyclovoltammogramme von TMG_{ph}SCPh₃ (**L6-1**) und DMEG_{ph}SCPh₃ (**L6-2**) zeigen analog zu den Disulfid-Systemen einen Oxidations- bzw. - Reduktionspeak bei 0.689 bzw. 0.624 V vs. NHE sowie -1.220 bzw. -1.279 V vs. NHE. Das Cyclovoltammogramm von **L6-1** ist in Abb. 3.16 zu sehen. Die Signale im negativen Potentialbereich können jedoch einer Reduktion zum Thiolat nicht zugeordnet werden, denn zweizählige Methyl- oder

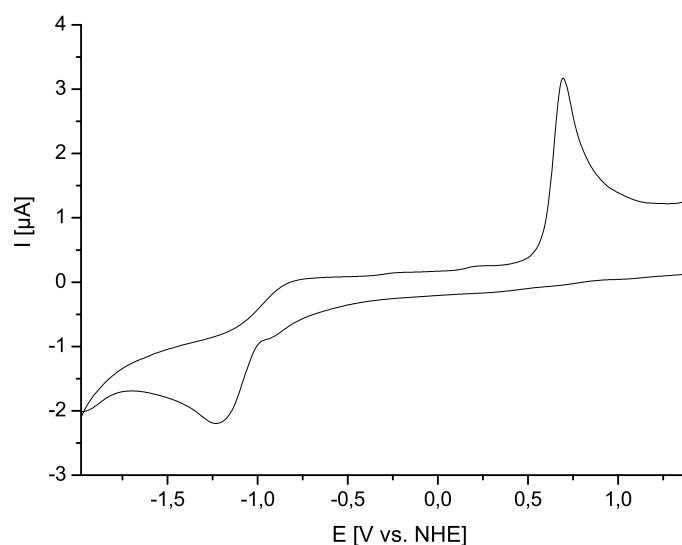


Abbildung 3.16: Cyclovoltammogramm von TMG_{ph}SCPh₃ (**L6-1**) in CH₂Cl₂ ($v_s = 50$ mV/s).

Ethyl-Thioether-Guanidinliganden wie Gua_{ph}SR , $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ (**L1**, **L2**) zeigen ebenfalls Reduktionspeaks im gleichen Potentialbereich. Des Weiteren zeichnen rein stickstoffhaltige aromatische zweizählige Guanidinliganden ebenfalls ein Reduktionspeak im Bereich von -1.0 bis -1.2 V vs. NHE und jeweils ein Oxidationspeak im Bereich von 0.5 bis 1.0 sowie oberhalb 1.0 V vs. NHE aus.[115]

Exemplarische Messungen an weiteren Schwefel-Guanidinliganden zeigen unabhängig von ihrer chemischen Konstitution und der Substitution am Schwefelatom ein qualitativ vergleichbares redoxchemisches Verhalten. Die Lage des Oxidations- und Reduktionspeaks variiert dabei im Bereich um ± 100 mV. Fasst man die cyclovoltammetrischen Untersuchungen der bisher bekannten Guanidinliganden zusammen, so ergibt sich für die redoxchemischen Eigenschaften das folgende Bild: charakteristisch ist eine irreversible Oxidation bei etwa 1.0 V vs. NHE (± 100 mV) und eine irreversible bis quasi-reversible Reduktion bei etwa -1.0 V vs. NHE (± 100 mV). Daneben findet man häufig eine zweite irreversible Oxidation oberhalb von 1.0 V vs. NHE. Diese charakteristische elektrochemische Signatur tritt immer auf, unabhängig von der chemischen Konstitution des Guanidinliganden – aliphatischer oder aromatischer Spacer – sowie der Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen wie Thioether oder Ester.[116] Damit können die Oxidations- und Reduktionsübergänge nur der Guanidinfunktion zugeordnet werden.

Kapitel 4

Kupferkomplexe mit Thioether-Guanidinliganden

4.1 Synthetische Aspekte

Die Synthese von Thioether-Kupferguanidinkomplexen gelingt in guten Ausbeuten aus der Umsetzung eines wasserfreien Kupfersalzes mit 1.1 bzw. 2.1 Äquivalenten des entsprechenden Thioether-Guanidinliganden im absolutierten Lösungsmittel wie MeCN oder THF. Neben Kupfersalzen mit koordinierenden Anionen wie Cl^- , Br^- und I^- sind auch Kupfersalze mit nicht-koordinierenden Anionen wie PF_6^- und OTf^- eingesetzt worden (Abb. 4.1). Die Darstellung einkristalliner Produkte konnte im Fall der zwei- bis dreizähligen Thioether-Guanidinliganden durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung des Kupferkomplexes oder durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die abgekühlte Lösung erhalten werden. Im Fall der vier- und fünfzähligen Thioether-Guanidinliganden gestalteten sich die Kristallisationsprozesse schwieriger und es konnten nur wenige Komplexe röntgenographisch charakterisiert werden. Nach dem geschilderten Verfahren konnten die nachfolgend beschriebenen Verbindungen dargestellt werden (Kapitel 4.2 - 4.4). Variationen im Verhältnis Kupfersalz zu Ligand sowie die spezifischen Eigenschaften der

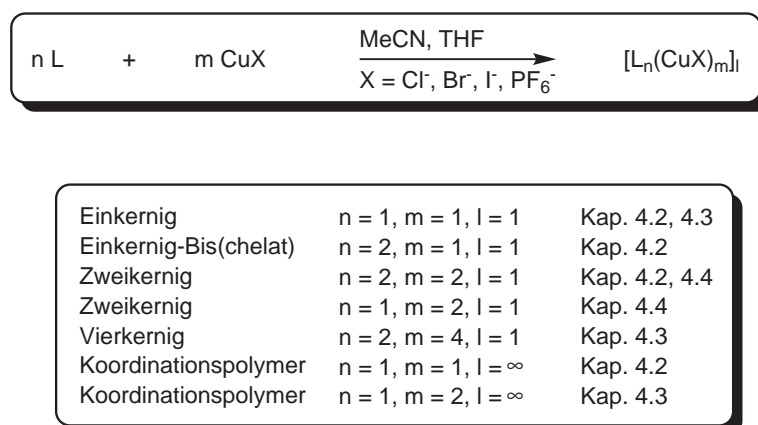


Abb. 4.1: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von Kupferkomplexen mit Thioether-Guanidinliganden.

Schwefel-Guanidinliganden führten zu der Synthese einer breiten Palette von ein- bis vierkernigen sowie polymeren Kupferguanidinkomplexen (Abb. 4.1), auf die in den nachfolgenden Kapiteln detailliert eingegangen wird.

4.2 Kupferkomplexe mit zweizähligen Thioether-Guanidinliganden

Neutrale zweizählige Schwefel-Guanidinliganden sind in der Lage an Kupferatome auf sehr unterschiedliche Weise zu koordinieren. Der zweizählige Ligand kann chelatartig an ein Kupferatom binden oder verbrückend über das Schwefelatom des Thioethers dime-re Moleküle oder Koordinationspolymere stabilisieren. Die Koordinationsgeometrie der

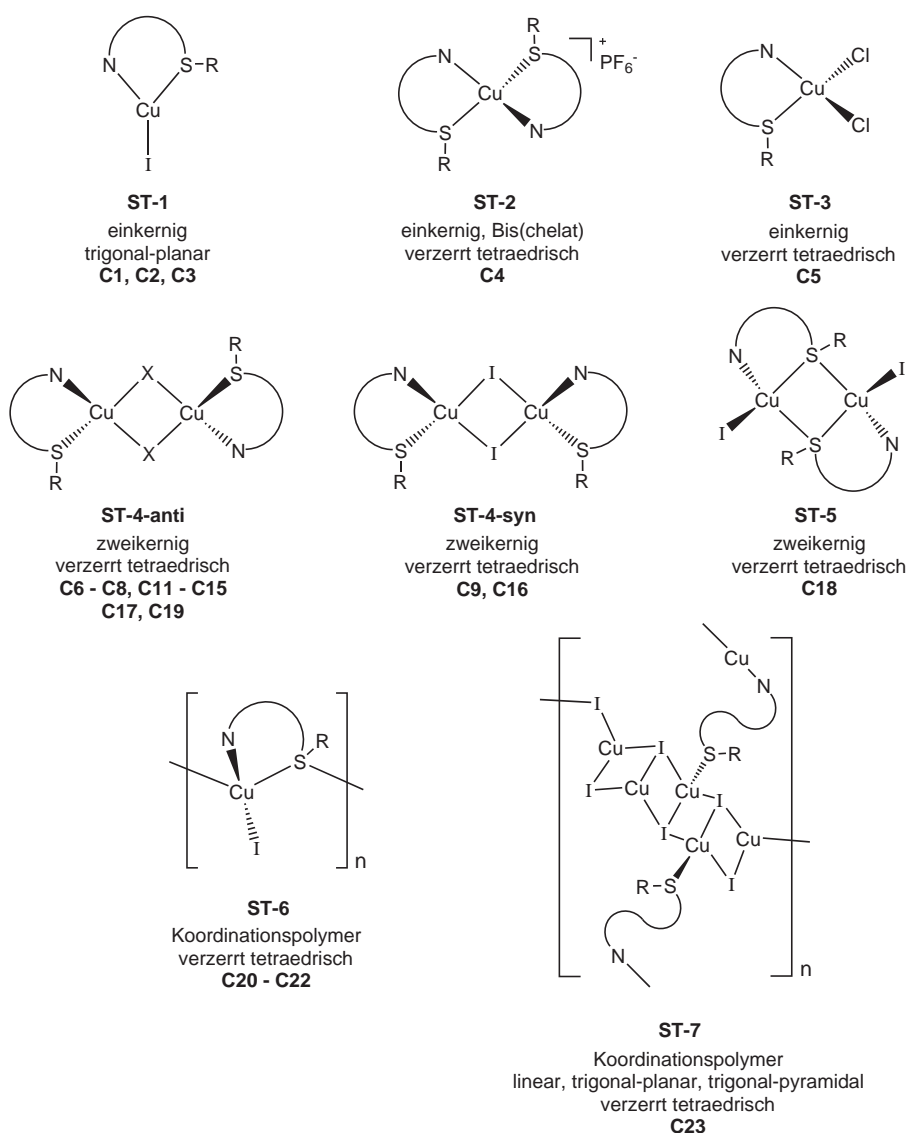


Abbildung 4.2: Strukturmodelle von Kupferguanidinkomplexen mit zweizähligen Thioether-Guanidinliganden (R = Alkylrest).

Kupferatome kann dabei von verzerrt trigonal-planar, trigonal-pyramidal und verzerrt tetraedrisch bis verzerrt quadratisch-planar relativ stark variieren. In Abbildung 4.2 sind die unterschiedlichen Strukturtypen (**ST**) der charakterisierten Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Guanidinkomplexe zusammengefasst.

4.2.1 Kristallstrukturen einkerniger Kupferguanidinkomplexe

Die Reaktion der aromatischen und aliphatischen zweizähligen Thioether-Guanidinliganden $\text{TMG}_{ph}\text{StBu}$, $\text{TMG}_{et}\text{StBu}$ und $\text{DMEG}_{et}\text{SCPh}_3$ mit CuI führte zu den einkernigen Komplexen $[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{StBu})\text{I}]$ (**C1**), $[\text{Cu}(\text{TMG}_{et}\text{StBu})\text{I}]$ (**C2**) und $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{SCPh}_3)\text{I}]$ (**C3**) des Strukturtyps **ST-1**. **C1** und **C2** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Farblose Kristalle von **C3** kristallisieren ebenfalls monoklin, jedoch in der Raumgruppe $C2/c$.

Strukturtyp ST-1

In allen drei Guanidinkomplexen ist das Kupfer von dem zweizähligen Guanidin- sowie einem terminalen Iodid-Liganden verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 4.3 und 4.4 dargestellt. Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Auffällig sind die kürzeren Cu-S- sowie die längeren $\text{N}_{\text{Gua}}=\text{C}_{\text{Gua}}$ -Bindungen (2.297(9)/ 1.333(4) Å) in **C1** im Vergleich zu **C2** und **C3** (2.374(11)/ 1.319(4) Å; 2.385(1)/ 1.295(5) Å). Die etwas längere $\text{N}_{\text{Gua}}=\text{C}_{\text{Gua}}$ -Bindung sowie die kürzeren $\text{N}_{\text{Amin}}-\text{C}_{\text{Imin}}$ -Bindungen in **C1** führen im Vergleich zu **C2** und **C3** zu einem größeren ρ -Wert (0.987 vs. 0.967/ 0.943) und damit zu einer erhöhten Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion. Alle anderen Bindungslängen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Die N-Cu-S-Bisswinkel sind mit durchschnittlich 88.2° im Unterschied zu den N-Cu-I- und S-Cu-I-Bindungswinkeln fast identisch. Alle drei Cu^{I} -Atome sind trigonal-planar (Summe der Umgebungswinkel = 360°), aber nicht regelmäßig

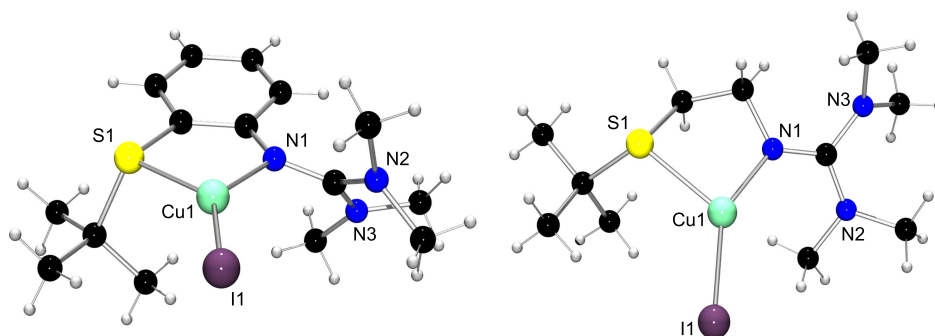


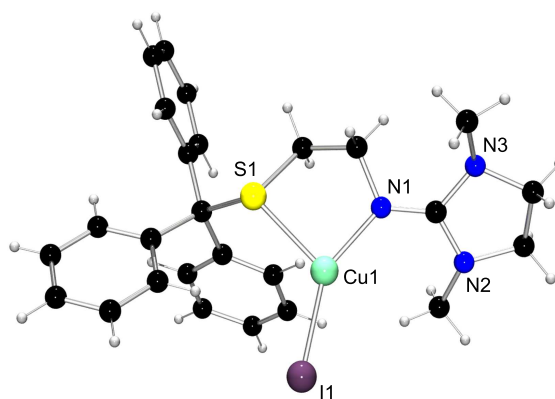
Abbildung 4.3: Molekülstruktur von **C1** (links) und **C2** (rechts) im Festkörper.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Strukturdaten von **C1**, **C2** und **C3** im Vergleich.

Komplex	C1	C2	C3
<i>Bindungslängen</i> [Å]			
Cu-I	2.436(1)	2.461(1)	2.425(1)
Cu-N _{Gua}	1.993(3)	1.982(2)	1.983(4)
Cu-S	2.297(9)	2.374(1)	2.385(1)
N _{Gua} =C _{Gua}	1.333(4)	1.319(4)	1.295(5)
N _{Amin} -C _{Gua} *	1.352	1.364	1.373
ρ	0.987	0.967	0.943
<i>Bindungswinkel</i> [°]			
N-Cu-S	88.60(8)	88.46(8)	87.4(1)
N-Cu-I	136.62(8)	148.04(8)	149.7(1)
S-Cu-I	134.77(3)	123.50(3)	122.54(4)

* Mittelwert.

trigonal-planar koordiniert, da durch den Guanidinliganden ein spitzer Bisswinkel vorgegeben wird. In **C1** liegen die N-Cu-I- und S-Cu-I-Bindungswinkel im gleichen Bereich (ca. 135.6°), in **C2** und **C3** weichen sie dagegen deutlich – im Durchschnitt um 25.9° – voneinander ab. Zusammen mit den längeren Cu-S-Bindungen ergibt sich für **C1** und **C2** eine deutlich verzerrt trigonal-planare Koordination am Kupferatom (Abb. 4.3). In **C1** liegen das Kupfer- und die koordinierenden Stickstoff-, Schwefel- und Iod-Atome zusammen mit dem planaren aromatischen Ring in einer Ebene. In **C2** und **C3** weisen die flexiblen aliphatischen Ethylenspacer N-C-C-S-Torsionswinkel von 62.6 und 62.4° auf. Die Umsetzung des rein stickstoffhaltigen Bis-Guanidinliganden DMEG_{2e} (N¹,N²-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-ethan-1,2-diamin)[89a] mit CuI führte ebenfalls zu einem einkernigen Komplexen mit verzerrt trigonal-planar koordinierten Cu^I-Atomen. Größere Unterschiede in wesentlichen Strukturparametern wie den N_{Gua}=C_{Gua}- und Cu-N_{Gua}-Bindungslängen sowie den Bindungswinkeln sind nicht zu verzeichnen. Die ρ -Werte liegen im Durchschnitt bei 0.940 und damit im Bereich von **C1** - **C3** sowie anderer Kupfer(I)-Guanidinkomplexe. Vergleichbare trigonal-planare Kupfer(I)-Komplexe mit einem zwei-

**Abb. 4.4:** Molekülstruktur von **C3** im Festkörper.

zähnigen NS-Liganden und terminalen Halogenatomen sind nicht bekannt.

Strukturtyp ST-2

Aus der Umsetzung von $\text{DMEG}_{et}\text{StBu}$ mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ im Verhältnis 2 : 1 erhält man den Bis(chelat)-Komplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{StBu})_2](\text{PF}_6)$ (**C4**). Farblose monokline Kristalle von **C4** mit der Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisieren durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte THF-Lösung des Kupferkomplexes. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Kupferatom ist von einem N_2S_2 -Donorsatz zweier Guanidinliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die durchschnittlichen Cu-S- und Cu- N_{Gua} -Bindungen weisen mit 2.322 Å und 2.067 Å ähnliche Werte wie in **C1**, **C2** und **C3** auf. Die beiden N-Cu-S-Bisswinkel in **C4** zeigen untereinander sowie im Vergleich mit den

einkernigen trigonal-planaren Kupferkomplexen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede (Tab. 4.4). Der Diederwinkel (hier Winkel zwischen zwei beliebigen Ebenen) in **C4** – definiert durch die beiden $\text{N}_{\text{Gua}}\text{-Cu-S}$ -Ebenen – ist mit 85.9° gegenüber dem idealtypischen Wert eines regulären Tetraeders (90°) leicht erniedrigt. Die N-C-C-S-Torsionswinkel der zwei Guanidinliganden sind mit 52.9 und 47.0° leicht unterschiedlich und deutlich kleiner im Vergleich zu den Torsionswinkeln in **C2** (62.6°) und **C3** (62.4°). Mit dem Guanidinliganden TMGqu (1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin) existiert ebenfalls ein Kupfer(I)- sowie Kupfer(II)-Bis(chelat)-Komplex.[117] Im Fall der Kupfer(I)-Komplexe koordiniert neben dem N_{Gua} - das N_{qu} -Atom eines Chinolinsystems an das Kupferatom. Die Cu- N_{Gua} - sowie $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$ -Bindungslängen zeigen mit durchschnittlich 2.034 und 1.361 Å (**C4**: (2.065(12)/ 1.384(6) Å) keine größeren Unterschiede. Die durchschnittliche $\text{N}_{\text{Gua}}\text{=C}_{\text{Gua}}$ -Bindungslänge mit 1.322 Å (**C4**: 1.295(19) Å) zeigt ebenfalls keine signifikanten Abweichungen. Der Diederwinkel – definiert durch die beiden $\text{N}_{\text{Gua}}\text{-Cu-N}_{\text{qu}}$ -Ebenen – ist mit 68.0° deutlich kleiner im Vergleich zu **C4**. Hier ist das Koordinationspolyeder des Kupferatomss aufgrund des sperrigen Guanidin- und Chinolin-Restes genau in einem Zustand zwischen verzerrt quadratisch-planarer und verzerrt tetraedrischer Geometrie. Es existieren ebenfalls zahlreiche Kupfer(II)-Bis(chelat)-Komplexe mit den beiden Guanidin-Liganden DMEG_{2e} (mit Cu^{II} und Fe^{II} [89d] sowie Ni^{II} und

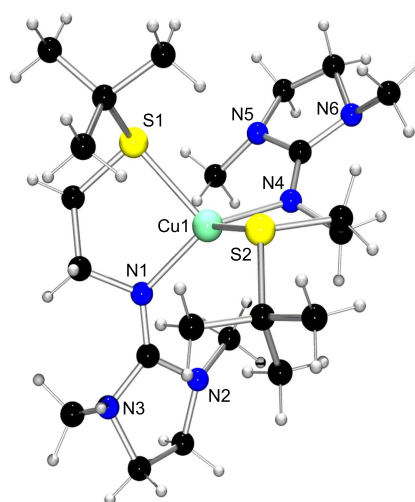


Abb. 4.5: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{StBu})_2]^+$ im Festkörper.

Zn^{II}[89a]) und TMG_{qu} (mit Cu^{II}).[117] Die Diederwinkel der N_{Gua}-Cu-N_{Gua}-Ebenen liegen zwischen 42.5° bei [(TMG_{qu})₂Cu]²⁺ und 53.9° bei [(DMEG_{2e})₂Zn]²⁺. Eine Vielzahl von N₂S₂-Ligandensystemen ist bereits literaturbekannt, wobei die einzelnen NS-Donorsätze meist über Spacer miteinander verbunden sind. Die Komplexe zeigen in der Regel eine verzerrt tetraedrische bis verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Cu^I- oder Cu^{II}-Atom.[40c] Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-Bis(chelat)-Komplexe mit zwei einzelnen NS-Liganden sind selten.[118] Kaim et al. synthetisierten ein Kupfer(I)-Bis(chelat) mit den beiden NS-Liganden 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1H-benzimidazol (mmb) und 8-Methylthiochinolin (MeSQ).[119] Das Cu^I-Atom in [Cu(MeSQ)₂]⁺ ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die wesentlichen Bindungsparameter sind vergleichbar mit denen in **C4** (Cu-S: 2.324(1) Å; Cu-N: 2.016(1) Å). In [Cu^I(mmb)₂]⁺ ist das Cu^I-Atom von den beiden Stickstoff-Donoratomen fast linear koordiniert (N-Cu-N-Bindungswinkel: 169.8(1)°). Im Gegensatz dazu liegen die Schwefel-Thioether auf zwei Positionen eines verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeders (S-Cu-S = 109.33(3)°). Die Cu-S-Bindungslängen sind mit 2.621(1) Å wesentlich länger im Vergleich zu **C4** und [Cu(MeSQ)₂]⁺. Die Cu-N-Bindungslänge ist mit 1.919(1) Å vergleichbar zu **C4** und [Cu(MeSQ)₂]⁺.

Strukturtyp ST-3

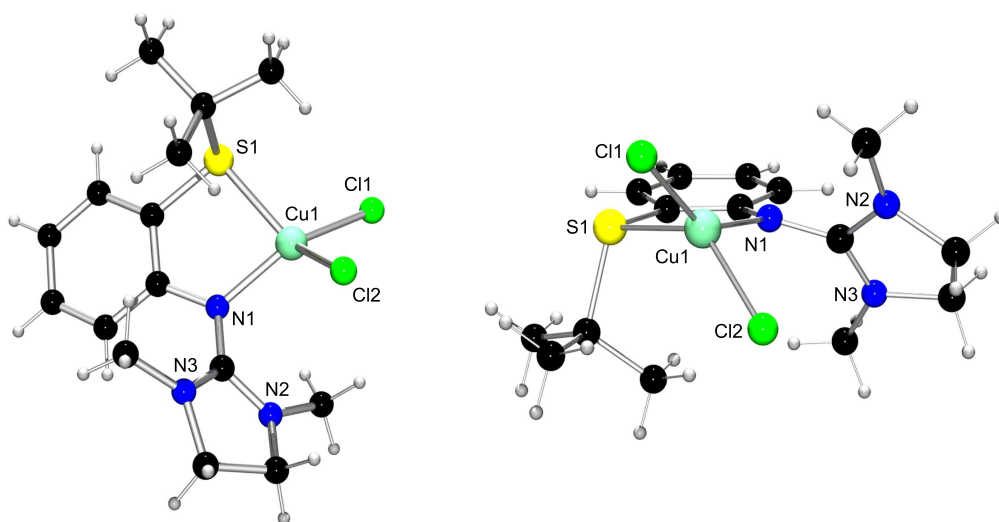
Schwarze monokline Kristalle von [Cu(DMEG_{ph}StBu)Cl₂] (**C5**) kristallisieren in der Raumgruppe P2₁/c. Das Cu^{II}-Atom ist von einem DMEG_{et}S^tBu-Liganden sowie zwei Chlorid-Ionen stark verzerrt quadratisch-planar koordiniert (Abb. 4.6) und gehört zum Strukturtyp **ST-3** (Abb. 4.2). Die S-Cu-N- sowie die Cl-Cu-Cl-Ebene sind aufgrund des sterischen Drucks der Guanidin- und der tert-Butyl-Substituenten um 56.8° gegeneinander verdreht. Damit liegt eine deutliche Abweichung und Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie in Richtung tetraedrisch vor. Aufgrund der höheren Oxidationsstufe ist die Cu-N_{Gua}-Bindung mit 1.948(1) Å etwas kürzer im Vergleich zu den bisher diskutierten Kupfer(I)-Komplexen. Die N_{Gua}=C_{Gua}-Bindung fällt mit 1.350(2) Å im Vergleich zu den Kupfer(I)-Komplexen etwas länger aus (Cu-N_{Gua}: 2.018(7)/ N_{Gua}=C_{Gua}: 1.308(8) Å) (Tab. 4.4). Gleichzeitig ist die N_{Amin}-C_{Gua}-Bindung mit durchschnittlich 1.339 Å kürzer im Vergleich zu **C1** - **C4** (1.368 Å (av)). Dies führt zu einem ρ-Wert von 1.008 und damit zu einer gleichmäßigen und perfekten Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion. Bisher ist nur ein einziger Kupfer(II)-Guanidinkomplex mit einem ρ-Wert von 1.002 bekannt. Es handelt sich hierbei um den Komplex [Cu(TMGe₂PA)I] mit dem anionischen Liganden Bis(2-(bis(dimethylamino)methylenamino)phenyl)amid und einem (N_{Gua})₂N_{Amid}-I-Donorsatz am Cu^{II}-Atom.[71b] Auch hier liegt mit einem Diederwinkel von 41.2° zwischen den N_{Amid}-Cu-N_{Gua}- und I-Cu-N_{Gua}-Ebenen eine stark verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie am Cu^{II}-Atom vor. Die N_{Gua}=C_{Gua}- und N_{Amin}-C_{Gua}-Bindungslängen weisen mit durchschnittlich 1.348 und 1.345 Å ebenfalls

Tabelle 4.4: Ausgewählte Strukturdaten von **C4** und **C5**.

Komplex	C4	C5
<i>Bindungslängen</i> [Å]		
Cu-Cl		2.200(1)/ 2.241(1)
Cu-N _{Gua}	2.062(12)/ 2.069(12)	1.948(1)
Cu-S	2.320(4)/ 2.324(3)	2.315(1)
N _{Gua} =C _{Gua}	1.292(18)/ 1.299(19)	1.350(2)
N _{Amin} -C _{Gua} *	1.384	1.339
ρ	0.936	1.008
<i>Bindungswinkel</i> [°]		
N-Cu-S	89.30(3)/ 88.30(3)	86.81(4)
N-Cu-S ^a	112.70(3)/ 122.30(4)	
N-Cu-N ^a	131.30(5)	
S-Cu-S ^a	114.9(1)	
Cl-Cu-Cl		101.97(2)

* Mittelwert. ^a zweiter Guanidinligand.

vergleichbare Werte wie in **C5** auf. Eine Literaturrecherche ergab keine vergleichbaren Kupfer(II)-Komplexe mit einem zweizähligen NS-Liganden sowie zwei terminal koordinierten Halogenatomen.

**Abbildung 4.6:** Molekülstruktur von **C5** im Festkörper.

4.2.2 Kristallstrukturen zweikerniger Kupferguanidinkomplexe

Neben einkernigen Kupferkomplexen stabilisieren aromatische zweizählige Thioether-Guanidinliganden zweikernige Kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{Cu}(\text{Gua}_{ph}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$ (**ST-4**, Abb. 4.2). Auch unter den aliphatischen Thioether-Guanidinliganden gibt es drei Vertreter, die Kupfer(I)-Dimere $([\text{Cu}(\text{Gua}_{et}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2)$ des Strukturtyps **ST-4-anti** oder **ST-5** bilden. Tabelle 4.5 zeigt eine Übersicht zweikerniger Kupferkomplexe, die aus der Umsetzung der Thioether-Guanidinliganden mit verschiedenen Kupferhalogeniden (CuI, CuBr, CuCl) erhalten wurden. Bis auf die Komplexe $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SEt})\text{I}]_2 \cdot \text{MeCN}$ (**C9**) und $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SBz})\text{I}]_2$ (**C16**) (Strukturtyp **ST-4-syn**) und $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{S}^t\text{Bu})\text{I}]_2$ (**C18**, Strukturtyp **ST-5**) kristallisieren die übrigen Kupfer(I)-Dimere in der anti-Konformation des Strukturtyps **ST-4**. Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel der Kupferkomplexe ist in den Tabellen 4.6 und 4.7 zusammengestellt.

Die farblosen bis gelben Kristalle der Kupferkomplexe konnten durch Diffusion von Et_2O in gesättigte Acetonitril-Lösungen erhalten werden und kristallisieren in vier unterschiedlichen Raumgruppen (**C8**, **C9**, **C13**, **C14** und **C15**: triklin $P\bar{1}$; **C6**, **C7**, **C17**: monoklin $P2_1/c$; **C10**, **C11**: monoklin $P2_1/n$; **C16**: monoklin $C2/n$; **C12**: monoklin $P2/n$).

Tabelle 4.5: Übersicht der synthetisierten Kupferkomplexe $[\text{Cu}(\text{Gua}_{ph}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$ und $[\text{Cu}(\text{Gua}_{et}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$.

$[\text{Cu}(\text{Gua}_{ph}\text{SR})\text{X}]_2$		$[\text{Cu}(\text{Gua}_{et}\text{SR})\text{X}]_2$	
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SMe})\text{I}]_2$	C6	$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{SEt})\text{I}]_2$	C17
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SMe})\text{I}]_2$	C7	$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}^t\text{Bu})\text{I}]_2$	C18
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SEt})\text{I}]_2$	C8	$[\text{Cu}(\text{TMG}_{et}\text{CPh}_3)\text{I}]_2$	C19
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SEt})\text{I}]_2 \cdot \text{MeCN}$	C9		
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{S}^t\text{Bu})\text{I}]_2$	C10		
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SPh})\text{I}]_2$	C11		
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SPh})\text{I}]_2$	C12		
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SPh})\text{Cl}]_2$	C13		
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SPh})\text{Br}]_2$	C14		
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SBz})\text{I}]_2$	C15		
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SBz})\text{I}]_2$	C16		

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Mittelwerte in Å) der Komplexe $[\text{Cu}(\text{Gua}_{ph}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$ und $[\text{Cu}(\text{Gua}_{et}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$.

Komplex	Cu-X	Cu-N	Cu-S	$C_{\text{Gua}=\text{N}_{\text{Gua}}}$	Cu...Cu	ρ
<i>ST-4-anti</i>						
C6	2.603	2.082	2.362	1.396	2.694	0.966
C7	2.619	2.077	2.360	1.317	2.620	0.961
C8	2.620	2.075	2.390	1.316	2.748	0.966
C10	2.610	2.126	2.327	1.324	2.828	0.971
C11	2.595	2.039	2.648	1.321	2.669	0.972
C12	2.611	2.085	2.436	1.300	2.615	0.948
C13	2.409	2.071	2.291	1.315	2.814	0.968
C14	2.452	2.081	2.307	1.315	2.754	0.970
C15	2.627	2.070	2.352	1.320	2.634	0.970
C17	2.644	2.089	2.367	1.297	2.691	0.936
C19	2.637	2.025	2.613	1.307	2.649	0.955
<i>ST-4-syn</i>						
C9	2.603	2.107	2.372	1.308	2.596	0.958
C16	2.635	2.056	2.354	1.320	2.549	0.973
<i>ST-5</i>						
C18	2.521	2.021	2.457	1.310	3.709	0.959

Die Strukturtypen **ST-4-anti**/**ST-4-syn**

Die Koordinationsgeometrie der Cu^{I} -Atome im Strukturtyp **ST-4-anti** und **ST-4-syn** mit einem N_2X_2 -Donorsatz kann als leicht verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die Molekülstrukturen von **C6** und **C17** sind als Beispiel in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Diederwinkel – definiert durch die N-Cu-S- und X-Cu-X-Ebene – variieren im Bereich von 81.1 in **C10** bis 99.0° in **C15** (87.3° (av)). Eine Abhängigkeit des Diederwinkels von Einflussgrößen wie dem Rest am Schwefelatom, Art des Spacers, der Guanidineinheit sowie des Halogenatoms im Cu_2X_2 -Brückenmotiv ist nicht erkennbar. Die Strukturparameter der Kupfer(I)-Dimere vom Strukturtyp **ST-4** mit einer **anti**-Stellung der koordinierenden Donoratome sowie einer planaren Cu_2X_2 -Raute weisen untereinander keine wesentlichen Unterschiede auf (Tab. 4.6 und 4.7). Paare aus jeweils zwei gleich langen sich gegenüberliegenden Cu-X-Bindungen können untereinander um bis zu 0.150 Å abweichen. Dies führt zu einer rautenförmigen Verzerrung der Cu_2X_2 -Einheiten mit mittleren X-Cu-X- sowie Cu-X-Cu-Bindungswinkeln von 102.2 und 61.0°. Auffällig sind die kleinen N-Cu-S-Bisswinkel in den Kupfer(I)-Dimeren **C11** und **C12** (73.79(4) und 78.20(4)°), die in vergleichbaren

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe $[\text{Cu}(\text{Gua}_{ph}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$ und $[\text{Cu}(\text{Gua}_{et}\text{SR})(\mu\text{-X})]_2$.

Komplex	N-Cu-S	Cu-X-Cu	X-Cu-X	N-Cu-X	S-Cu-X
<i>ST-4-anti</i>					
C6	82.68(4)	59.69(1)	119.97(1)	108.14(4)	109.35(1)
C7	84.47(7)	62.33(1)	117.66(1)	111.68(7)	114.55(3)
C8	82.83(5)	63.25(1)	116.74(1)	109.18(4)	113.73(2)
C10	85.8(1)	65.57(3)	114.43(3)	112.8(2)	99.19(5)
C11	73.79(4)	61.85(1)	118.14(1)	108.22(5)	103.63(5)
C12	78.20(4)	60.09(8)	119.91(8)	110.60(3)	110.5(1)
C13	86.74(4)	73.70(1)	106.30(1)	118.63(4)	125.01(1)
C14	86.45(6)	68.27(1)	111.72(1)	117.30(6)	123.32(2)
C15	86.42(4)	60.15(1)	119.85(1)	122.60(4)	108.65(1)
C17	88.88(5)	61.11(1)	118.81(1)	116.40(5)	114.24(1)
C19	85.37(7)	60.21(1)	119.78(1)	137.55(7)	108.84(2)
<i>ST-4-syn</i>					
C9	83.64(6)	59.45(4)	117.02(3)	113.94(6)	111.83(4)
C16	86.11(5)	57.82(1)	114.83(1)	109.14(5)	115.36(1)
Komplex	N-Cu-S	Cu-S-Cu	S-Cu-S	N-Cu-X	S-Cu-X
<i>ST-5</i>					
C18	87.40(4)	98.00(17)	82.00(17)	137.90(4)	118.17(15)

Komplexen deutlich größer ausfallen ($82.68(4)^\circ$ in **C6** bis $88.88(5)^\circ$ in **C17**), sowie die vergleichsweise langen Cu-S-Bindungen in den Komplexen **C11** und **C19** ($2.648(1)/2.613(1)$ Å). Daneben zeigen die Komplexe **C13** und **C14** mit einem Chlorid- bzw. Bromid-Atom im Brückenmotiv verkürzte Cu-X-Bindungslängen, aufgeweitete X-Cu-X- sowie kleinere Cu-X-Cu-Bindungswinkel im Vergleich zu entsprechenden Iodid-Analoga (vgl. Tab. 4.6 und 4.7). Zum Strukturtyp **ST-4-syn** zählen die beiden Komplexe **C9** und **C16**. Beide Kupfer(I)-Dimere weisen eine **syn**-Stellung der koordinierenden Donoratome sowie eine leicht gefaltene Cu_2I_2 -Einheit auf (Abb. 4.8). Wesentliche Unterschiede in den einzelnen Bindungsparametern wie Bindungslängen und -winkel im Vergleich zu Komplexen mit einer planaren Cu_2X_2 -Einheit liegen nicht vor. Aufgrund der gefalteten Struktur sinkt jedoch der Cu-Cu-Abstand auf $2.596(1)$ Å in **C9** sowie $2.549(1)$ Å in **C16**. Diese Abstände sind deutlich kürzer als die Summe der Kupfer van der Waals-Radien (2.82 Å[120])

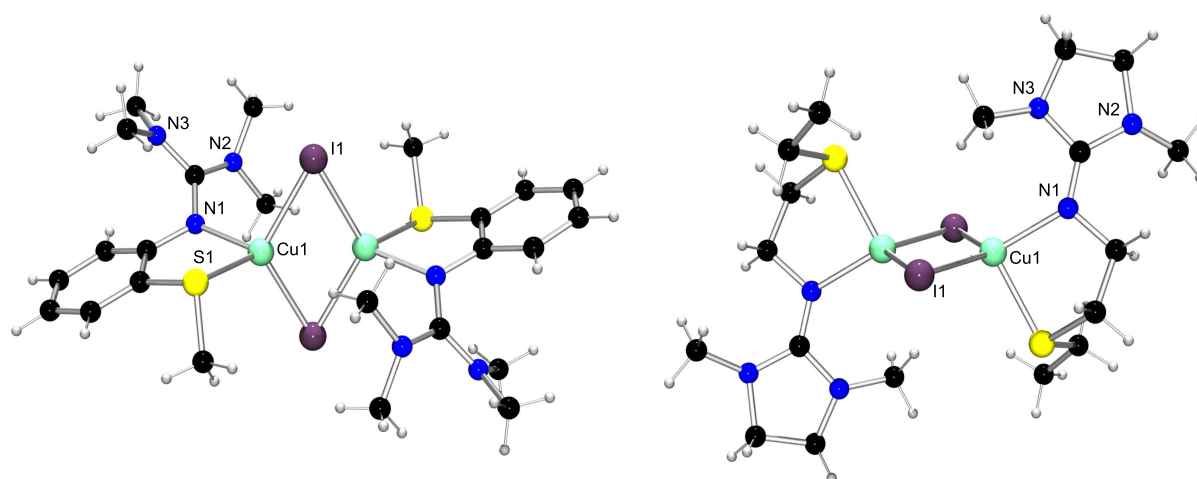


Abbildung 4.7: Molekülstruktur von **C6** (links) und **C17** (rechts) im Festkörper.

und könnte ein Hinweis auf direkte $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}\text{-}(d^{10}\text{-}d^{10})$ -Wechselwirkungen sein. Die Existenz von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungen wird jedoch seit Jahren kontrovers diskutiert.[121] Im Vergleich dazu liegen die Cu-Cu-Abstände in einer planaren Cu_2X_2 -Einheit im Bereich von 2.615 bis 2.828 Å für $\text{X} = \text{I}$. Für $\text{X} = \text{Cl}$ bzw. Br liegen die Cu-Cu-Abstände bei 2.814(1) Å in **C13** und 2.754(1) Å in **C14**. Als Folge des kleineren Cu-Cu-Abstandes ist der Cu-X-Cu-Bindungswinkel im Vergleich zu Komplexen des Strukturtyps **ST-4-anti** etwas spitzer (58.6 vs. 61.5° (av)).

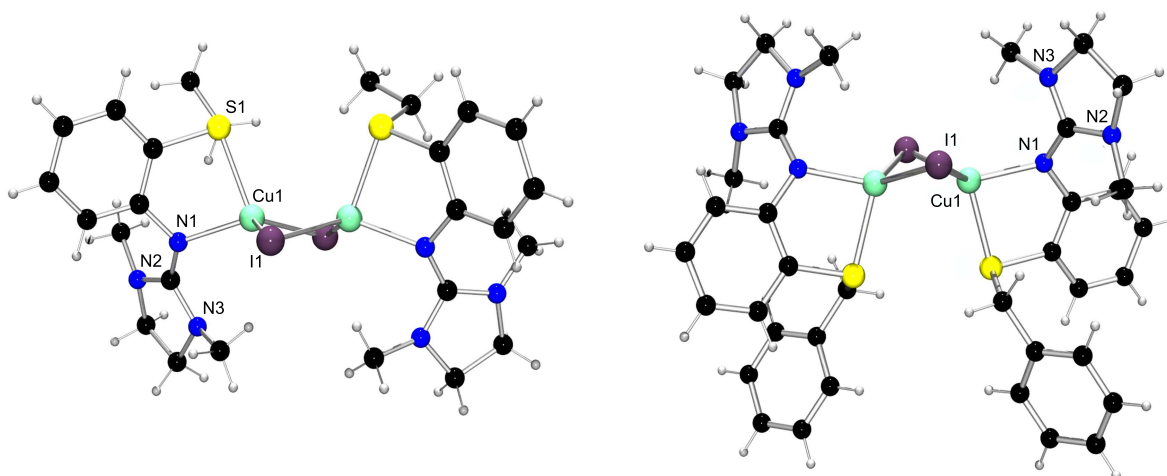


Abbildung 4.8: Molekülstruktur von **C9** (links, ohne MeCN) und **C16** (rechts) im Festkörper.

Strukturtyp **ST-5**

Im Strukturtyp **ST-5** sind die Positionen der koordinierenden Schwefel- und Iodatome – ausgehend vom Strukturtyp **ST-4** – gegeneinander vertauscht. Das einzige Beispiel für diesen Strukturtyp ist der Komplex **C18** (Abb. 4.9). Charakteristische Merkmale der Molekülstruktur sind ein Inversionszentrum, ein μ -S-Atom in der planaren $\text{Cu}_2(\text{RS})_2$ -Einheit sowie die terminal koordinierenden Iodatome. Die Koordinationsgeometrie am Cu^{I} -Atom kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Mit einem Diederwinkel von 78.2° ist die tetraedrische Geometrie deutlich stärker verzerrt im Vergleich zu Komplexen des Strukturtyps **ST-4-anti** und **ST-4-syn**. Die Cu-S-Bindungen sind mit durchschnittlich 2.457 \AA fast gleich und – wie für ein μ -S-Atom erwartet – etwas länger im Vergleich zu den Cu-S-Bindungslängen mit terminal gebundenen S-Atomen bereits diskutierter Kupfer(I)-Dimere (2.398 \AA (av)). Die Cu-I-Bindung ist verkürzt und liegt mit $2.521(3) \text{ \AA}$ deutlich unter der durchschnittlichen Cu-I-Bindungslänge eines verbrückenden Iod-Atoms (2.616 \AA). Die beiden Cu-S-Cu- und S-Cu-S-Bindungswinkel liegen mit $98.0(2)$ und $82.0(2)^\circ$ deutlich näher beieinander als die korrespondierenden Cu-X-Cu- und X-Cu-X-Bindungswinkel der halogenverbrückten Dimere (61.0° vs. 108.2° (av)). Damit ist die planare $\text{Cu}_2(\text{RS})_2$ -Einheit weit weniger stark verzerrt und die Cu-Cu- und S-S-Atomabstände liegen mit $3.224(1)$ und $3.709(1) \text{ \AA}$ deutlich näher zu-

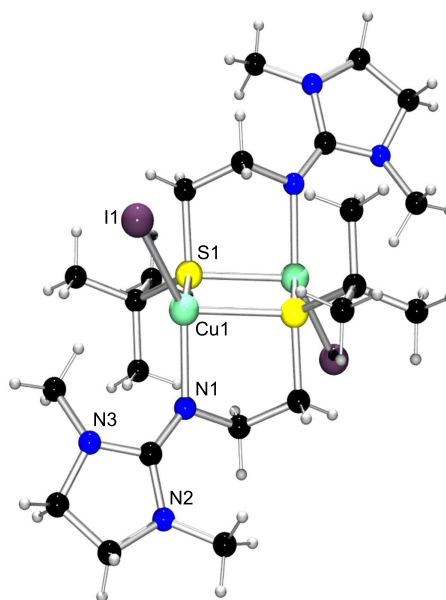


Abb. 4.9: Molekülstruktur von **C18** im Festkörper.

sammen als vergleichbare Cu-Cu- und X-X-Atomabstände der iodverbrückten Dimere (2.663 und 4.390 \AA (av)). Eine Erklärung, warum keine weiteren Komplexe diesen Strukturtyp bevorzugen, ist nicht klar erkennbar. Der entsprechende Tetramethylguanidino-Komplex $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S}^t\text{Bu})\text{I}]$ (**C2**) (vgl. Abb. 4.3) ist einkernig mit verzerrt trigonalplanar koordiniertem Cu^{I} -Atom. Die aromatischen Ligand-Analoga $\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S}^t\text{Bu}$ und $\text{DMEG}_{\text{ph}}\text{S}^t\text{Bu}$ bilden dagegen einkernige (**C1**) und zweikernige iodverbrückte Kupferkomplexe (**C10**). Ein flexibler Spacer könnte einen entscheidenden Faktor darstellen. So beträgt Der S-C-C-N-Torsionswinkel in **C18** 54.2° . Ein rigider aromatischer Spacer kann diesen Ansprüchen nicht gerecht werden. Vermutlich spielen jedoch sterische Effekte der Guanidineinheiten und Thioether-Reste sowie Packungseffekte ebenfalls eine Rolle. Versuche, entsprechende Bromid- bzw. Chlorid-Analoga zu **C18** darzustellen, waren nicht erfolgreich.

In der Literatur sind nur wenige Kupfer(I)-Dimere mit halogenverbrückten Cu^I-Atomen sowie neutralen NS-Liganden beschrieben. Von chlorid- und bromidverbrückten Kupfer(I)-Dimeren (Strukturtyp **ST-4-anti**) mit einem tridentaten (PhS)₂N_{py}-Liganden berichteten jedoch Tolhurst et al.[122] Hier sind die Cu^I-Atome von einem (PhS)N_{py}X₂-Donorsatz ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die wesentlichen Strukturparameter wie Cu-X-, Cu-S- und Cu-N-Bindungslängen sowie X-Cu-X- und Cu-X-Cu-Bindungswinkel liegen im Bereich der Bromid- bzw. Chlorid-Kupfer(I)-Dimere **C13** und **C14**. Daneben gibt es ein iodverbrücktes Kupfer(I)-Dimer vom Strukturtyp **ST-4-syn** von Kennedy et al.[123] mit einem zweizähligen β-Aminosulfid-Liganden (2-(tert-Butylthio)-N-methyl-1-phenylethanamin). Die Strukturparameter sind vergleichbar mit denen von **C9** und **C16**. Einige kettenförmig aufgebaute Komplexe mit zweikernigen halogenverbrückten Cu₂X₂-Einheiten werden ebenfalls in der Literatur beschrieben.[124] Zwei Vertreter mit polydentaten N₂S₂-Ligandensystemen bilden ebenfalls halogenverbrückte Kupferdimere.[105a, 106] Für den Strukturtyp **ST-5** existiert kein literaturbekanntes Beispiel. Dingming et al. berichteten von einer komplizierten Cu^I-Schicht- und Kettenstruktur, in der Tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexathia-adamantan-Moleküle über Sulfidbrücken Kupfer-Chloro-Einheiten miteinander verknüpfen. Diskrete Cu₂(SR)₂-Einheiten liegen jedoch nicht vor.[126] Von rein stickstoffhaltigen zweizähligen Bisguanidinliganden sind vergleichbare Struktur motive nicht bekannt. Hier wird der trigonal-planare Strukturtyp **ST-1** deutlich bevorzugt.[90b]

4.2.3 Kristallstrukturen von Koordinationspolymeren

Koordinationspolymere bilden neben den bisher diskutierten Komplexen eine weitere Verbindungsklasse mit zweizähligen Thioether-Guanidinliganden. Zum Strukturtyp **ST-6** gehören die Komplexe [Cu(TMGe_{et}SMe)I]_n (**C20**), [Cu(DMEG_{et}SMe)I]_n (**C21**) und [Cu(TMGe_{et}SEt)I]_n (**C22**). Die Verbindung [Cu₆(DMEG_pSMe)₂(μ-I)₃(μ₃-I)₃]_n (**C23**) ist der einzige Vertreter des Strukturtyps **ST-7**. Die Komplexe **C20** (P2₁/c), **C21** (P2₁/n) und **C22** (P2₁/n) kristallisieren monoklin, dagegen werden trikline Kristalle von **C23** in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$ erhalten. Ausschnitte der Kettenstrukturen sowie die wichtigsten Bindungsparameter sind in den Abbildungen 4.10/4.11 und der Tabelle 4.8 zusammengestellt.

Strukturtyp ST-6

Die Strukturtypen **ST-6** (**C20**, **C21**, **C22**), **ST-1** (vgl. Kap. 4.3.1) sowie **ST-5** sind in ihrem Aufbau miteinander verwandt. So könnte ausgehend vom Strukturtyp **ST-5** ein Cu-S-Bindungsbruch innerhalb der Cu₂S₂-Raute (die (NS)CuI-Einheit bleibt dabei erhalten) zum Aufbau von Ringsystemen oder zu einem Koordinationspolymer führen.

Ausgehend vom Strukturtyp **ST-1** ist der Aufbau einer Kettenstruktur möglich, indem die koordinierenden Thioether-Schwefelatome verbrückend einzelne Cu^I-Atome miteinander verknüpfen. In **C20**, **C21** und **C22** wird auf diese Art die trigonal-planare Koordination der Cu^I-Atome durch ein μ -Schwefelatom eines benachbarten Liganden zu einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie erweitert (Abb. 4.10). Diederwinkel – definiert durch die N-Cu-S- und I-Cu-(μ -S) -Ebenen – liegen leicht erniedrigt gegenüber dem idealen Wert (90°) bei durchschnittlich 81.1° (**C20**: 79.2, **C21**: 81.4, **C22**: 82.7°). Die Cu-N_{Gua}⁻, N_{Gua}=C_{Gua}⁻ und N_{Amin}-C_{Gua}-Bindungslängen sowie die N-Cu-S-Bisswinkel weisen untereinander sowie im Vergleich mit den bisher diskutierten Kupfer(I)-Komplexen keine signifikanten Unterschiede auf.

Die einzelnen Cu^I-Atome in **C20**, **C21** und **C23** werden mit einer relativ kurzen Cu-(μ -S)-Bindung (2.334 Å (av)) sowie einheitlichen (μ -S)-Cu-(μ -S)-Bindungswinkeln miteinander verknüpft (109.94° (av)). Interessanterweise ist die mittlere Cu-S-Bindungslänge in der trigonal-planaren Koordination der Komplexe vom Strukturtyp **ST-1** vergleichbar mit der Länge der Cu-(μ -S)-Bindung der Komplexe **C20**, **C21** und **C23** (2.352 Å (av), vgl. Tab. 4.3). Die strukturell analoge Cu-S-Bindung in den Komplexen **C20**, **C21** und **C23** ist wesentlich länger und liegt bei durchschnittlich 2.512(1) Å, wobei **C20** mit einer Cu-S- sowie Cu-(μ -S)-Bindungslänge von 2.401(1) und 2.432(1) Å vergleichbare Werte aufweist. Dagegen sind die Unterschiede in **C21** und **C23** deutlich größer (vgl. Tab. 4.10). Auffällig

Tabelle 4.8: Ausgewählte Strukturdaten von **C20**, **C21**, **C22** und **C23**.

Komplex	C20	C21	C22	C23
<i>Bindungslängen [Å]</i>				
Cu-I	2.542(1)	2.570(1)	2.596(1)	2.600/2.563 ^a
Cu-N _{Gua}	2.037(4)	2.051(1)	2.037(1)	1.877(4)
Cu-S	2.401(1)	2.289(1)	2.311(1)	2.334(1)
Cu-(μ -S)	2.432(1)	2.505(1)	2.537(1)	
N _{Gua} =C _{Gua}	1.302(6)	1.299(2)	1.313(3)	1.294(6)
N _{Amin} -C _{Gua} *	1.370	1.376	1.368	1.366
ρ	0.950	0.943	0.959	0.947
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
N-Cu-S/N'	87.51(6)	85.47(5)	86.57(6)	180.0(2)
N-Cu-(μ -S)	95.5(1)	112.47(5)	117.1(5)	
N-Cu-I	140.3(1)	125.02(5)	127.50(5)	
S-Cu-I	118.11(4)	101.96(1)	100.44(2)	107.13*
S-Cu-(μ -S)	107.11(3)	112.1(1)	109.3(2)	

* Mittelwert. ^a Mittelwerte der Cu-(μ_3 -S)/ μ -S)-Bindung.

in **C20** ist der wesentlich kleinere N-Cu-(μ -S)- und damit gleichzeitig größere N-Cu-I-Bindungswinkel im Vergleich zu **C21** und **C22**. Paare von Iodatomen und benachbarten S(Alkyl)-Resten sowie die einzelnen Guanidineinheiten ordnen sich alternierend entlang der Kupferkette an und weichen auf diese Weise den gegenseitigen sterischen Druck aus. Dabei liegen immer ein Iodatom und ein benachbarter S(Alkyl)-Rest fast in einer Ebene (I-Cu-S-C_{Alkyl}-Torsionswinkel, **C20**: 6.6; **C21**: 7.9; **C22**: 2.7°) und auf der gleichen Seite der Kupferkette (vgl. Abb. 4.10).

Der beschriebene Strukturtyp **ST-6** wird von zweizähligen Thioether-Guanidinliganden mit aromatischen Spacern nicht gebildet. Denn die Voraussetzungen für die Ausbildung einer Kettenstruktur scheint neben einem sterisch nicht ausreichend abgeschirmten und damit koordinativ ungesättigten Thioether (R = Me, Et) auch ein flexibler Spacer zu sein. Aliphatische Ethylenspacer sind flexibel genug (S-C-C-N-Torsionswinkel in **C20**, **C21** und **C23**: 69.1° (av)) und ermöglichen einen Wechsel der Koordinationsgeometrie von verzerrt trigonal-planar zu verzerrt tetraedrisch, sofern sterische Gründe dem nicht entgegenstehen. Daneben spielt die Art der Guanidineinheit ebenfalls eine entscheidene Rolle. So führt der Austausch der Tetramethylguanidino- durch die Dimethyl(ethlenguanidino)-Einheit im TMG_{et}SEt-Liganden unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen zu dem zweikernigen Komplex [Cu(DMEG_{et}SEt)I]₂ (**C17**) (vgl. Kap. 4.3.2). Ein Kettenpolymer wie im Fall [Cu(TMGE_{et}SEt)I]_n (**C22**) wurde nicht erhalten. Eine Literaturrecherche ergab keine Komplexe mit einer Kettenstruktur vergleichbar zu den Komplexen **C20** - **C23**.

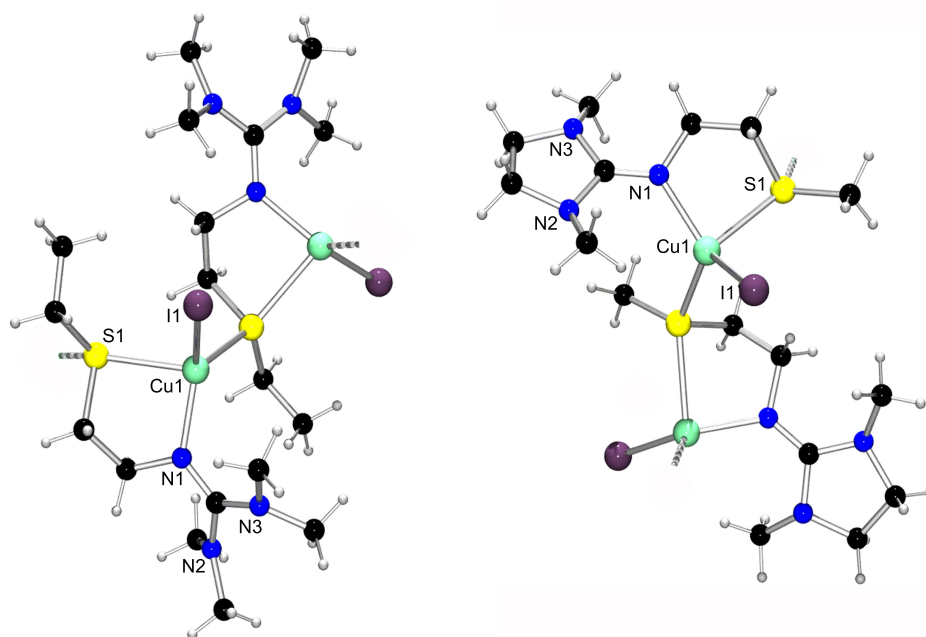


Abb. 4.10: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **C22** (links) und **C21** (rechts) im Festkörper.

Strukturtyp ST-7

Der Komplex $[\text{Cu}_6(\text{DMEG}_p\text{SMe})_2(\mu\text{-I})_3(\mu_3\text{-I})_3]_n$ (**C23**) mit dem Strukturtyp **ST-7** unterscheidet sich grundlegend von den bisher diskutierten Kettenpolymeren. Basis für den Strukturaufbau bildet die anionische Kupfer-Iodid-Einheit $[\text{Cu}_5(\mu\text{-I})_3(\mu_3\text{-I})_3]^-$, in der die Cu^{I} -Atome über μ -Iod- und μ_3 -Iod-Brückenatome zu vier Rauten mit gemeinsamen Kanten verknüpft werden (Abb. 4.11). Die symmetrieäquivalenten Kupferatome Cu2- und Cu2A besitzen einen SI_3 -Donorsatz und sind mit einem Diederwinkel von 85.9° und mittleren Cu-I-Bindungen von 2.681 \AA leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die S-Cu-I-Bindungswinkel liegen im Durchschnitt bei 107.13° . Die Kupferatome C3 und C3A sind symmetrieäquivalent und von drei Iodatomen trigonal-pyramidal koordiniert (Summe der Umgebungswinkel: 329°). Die mittlere Cu-I-Bindungslänge liegt hier bei 2.641 \AA , und die I-Cu-I-Bindungswinkel bewegen sich zwischen $106.57(2)$ und $114.17(2)^\circ$. Das Kupferatom Cu4 liegt auf einer speziellen Lage und ist von drei Iodatomen mit einer Summe der Umgebungswinkel von 360° trigonal-planar koordiniert (Cu-I-Bindungslänge: 2.533 \AA (av)). Die an Cu2 bzw. Cu2A koordinierenden Thioether sind das Bindeglied zwischen den anionischen Kupfer-Iod-Einheiten und den DMEG_pSMe -Liganden, die untereinander ein linear koordinierendes Cu^{I} -Atom (Cu1) verbindet ($\text{N}_{\text{Gua}}\text{-Cu1-N}_{\text{Gua}}$ -Bindungswinkel: $180.0(2)^\circ$; Cu-N-Bindungslänge: $1.877(4) \text{ \AA}$ (Abb. 4.12)). Dieser Aufbau führt zu einer

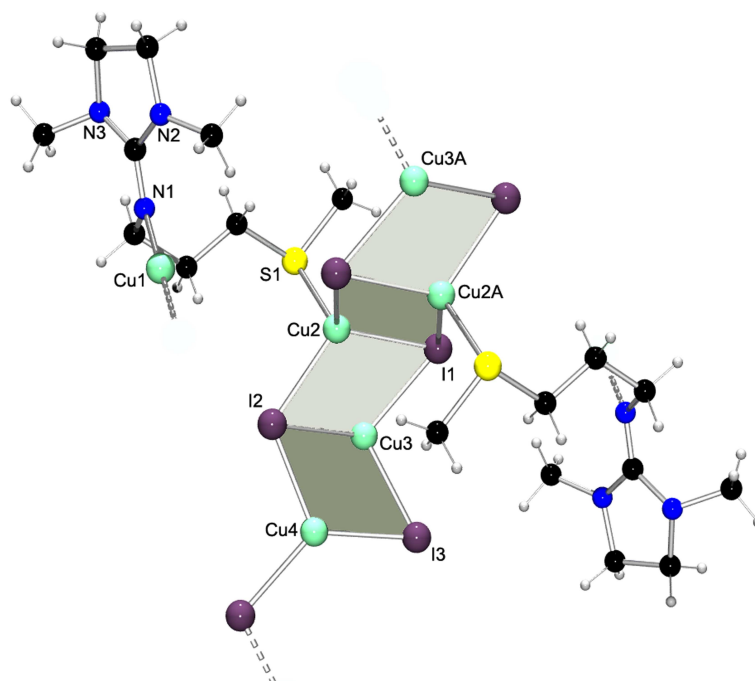


Abb. 4.11: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **C23** ($[\text{Cu}_6(\text{DMEG}_p\text{SMe})_2\text{I}_6]_n$).

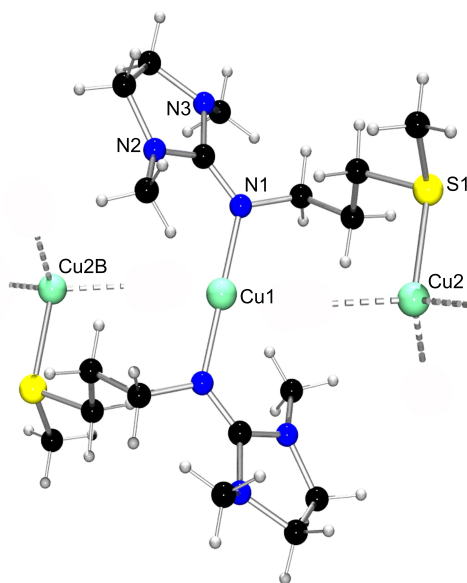


Abb. 4.12: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **C23**. Dargestellt sind zwei DMEG_pSMe-Liganden mit linear koordiniertem Cu^I-Atom.

zweidimensionalen Schichtstruktur mit wechselnden Lagen von Kupfer-Iod- bzw. Kupfer-Ligand-Einheiten. Interessanterweise ist die Erweiterung des Ethylenspacers um eine CH₂-Einheit ausgehend vom DMEG_{et}SMe-Liganden (in **C21**) zum DMEG_pSMe-Liganden der entscheidende Faktor für die Bildung von **C23**. Der längere und damit flexiblere Propylenspacer sowie das elektronisch ungesättigte Thioether-Schwefelatom ermöglichen den Aufbau von räumlich abgeschirmten linear koordinierten Cu^I-Atomen, die zwei DMEG_{et}SMe-Liganden miteinander verknüpfen. Die in der Ligand-Peripherie verbleibenden Thioether-Reste bilden zusammen mit drei Iodatomen tetraedrisch verzerrte Cu^I-Atome, die als Ausgangspunkte für den Aufbau der komplexen zweidimensionalen Schichtstruktur dienen. Insgesamt zeichnet die Struktur von **C23** vier klassische Cu^I-Koordinationsgeometrien aus: linear, trigonal-planar, trigonal-pyramidal sowie verzerrt tetraedrisch. Eine vergleichbare Kombination ist in der Literatur nicht bekannt.

Eine entfernte strukturelle Verwandtschaft mit **C23** besitzt der Komplex [Cu₄I₄(L)₂]_n (L = 5-Methyl-2-(8-chinolinmethylylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazol) von Bu et al.[127] Die aus neutralen Cu₄I₄-Rauteneinheiten geformte Kette besitzt eine regelmäßige Treppen-Struktur mit verzerrt tetraedrisch koordinierten Cu^I-Atomen (I₃N-Donorsatz). Der Thioether des Liganden liegt dabei ungebunden vor.

4.3 Kupferkomplexe mit dreizähligen Thioether-Guanidinliganden

Neutrale dreizählige Mono- oder Bisguanidinliganden stabilisieren neben einkernigen und vierkernigen Komplexen auch Kettenpolymere mit iodverbrückten Cu^{I} -Atomen. Die zentrale Sulfid-Einheit ist in der Lage, als Brückenatom zwei Cu^{I} -Atome gleichzeitig zu binden (**ST-10**) oder koordiniert an ein Kupferatom (**ST-9**). Die Koordinationsgeometrie der Cu^{I} -Atome ist dabei immer verzerrt tetraedrisch. Abbildung 4.13 zeigt eine Übersicht der Strukturtypen **ST-8** bis **ST-10**.

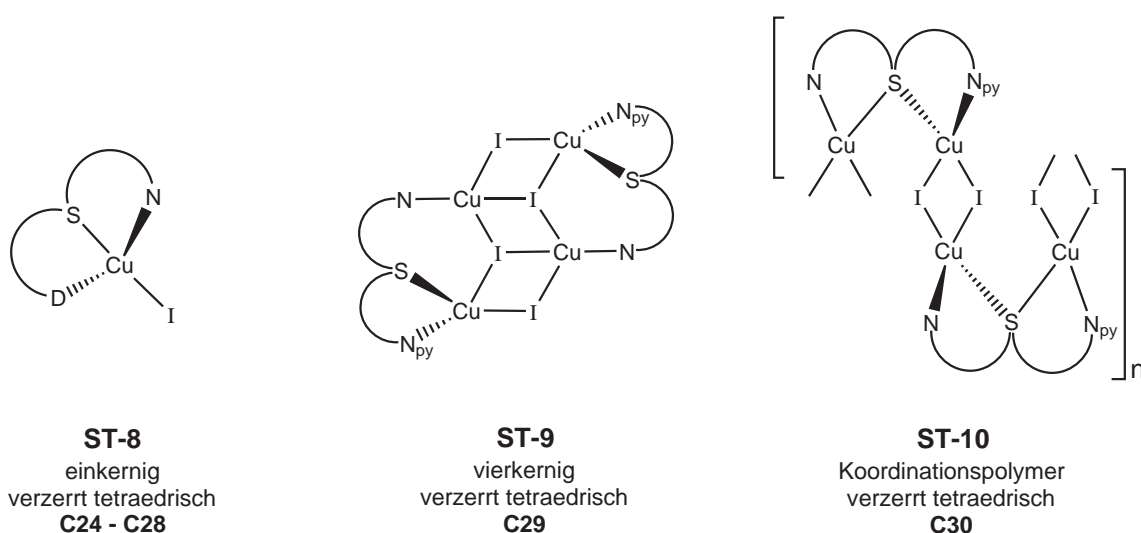


Abb. 4.13: Struktur motive von Kupferguanidinkomplexen mit dreizähligen Thioether-Guanidinliganden ($\text{D} = \text{N}_{\text{Py}}$ oder N_{Gua}).

4.3.1 Kristallstrukturen einkerniger Kupferguanidinkomplexe

Strukturtyp **ST-8**

Ausgehend von zweizähligen Thioether-Guanidinliganden ist das NS-Donorset um eine weitere stickstoffhaltige Donorgruppe (N_{Gua} oder N_{Py}) am Thioether-Rest ergänzt worden. Die Umsetzung der tridentaten Guanidinliganden mit CuI im Verhältnis 1 : 1 führte zu den einkernigen Komplexen **C24** und **C25** mit Monoguanidinliganden sowie **C26**, **C27** und **C28** mit Bisguanidinliganden (Tab. 4.9). Die Komplexe wurden als farblose Kristalle durch Gasphasendiffusion von Diethylether in gesättigte Acetonitril-Lösungen erhalten. In der Abbildung 4.14 sind die Molekülstrukturen der Komplexe **C24** und **C28** dargestellt. Die Tabellen 4.10 und 4.11 geben eine Übersicht der wichtigsten Strukturparameter der Komplexe **C24** bis **C28**. Die mittleren Diederwinkel der Komplexe **C24** - **C28** liegen zwischen 79.1° in **C25** und 87.1° in **C28** und können in den einzelnen

Tabelle 4.9: Einkernige Kupferkomplexe mit dreizähligen Thioether-Guanidinliganden.

Komplex	Strukturtyp	Kristallsystem, Raumgruppe
[Cu(TMGe _{ph} S _{bzPy})I]	C24	ST-8 monoklin, P2 ₁ /n
[Cu(DMEG _{ph} S _{bzPy})I]	C25	ST-8 triklin, P $\bar{1}$
[Cu(DMEG _{ph} S _{et} DMEG)I]	C26	ST-8 orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
[Cu((TMG _{ph}) ₂ S)I]	C27	ST-8 monoklin, P2 ₁ /n
[Cu((DMEG _{et}) ₂ S)I]	C28	ST-8 orthorhombisch, Pbc _a

Komplexen relativ stark variieren (74.3° - 90.0°). Die durchschnittlichen Tetraederwinkel sind gegenüber dem idealtypischen Wert (109.5°) leicht erhöht (**C24**: 113.1° , **C25**: 112.6° , **C26**: 111.3° , **C27**: 112.3° , **C28**: 111.0°) und liegen im Mittel bei 111.8° . Die Koordinationsgeometrie kann daher als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Auffällig ist die starke Faltung der koordinierenden Guanidinliganden an der zentralen Sulfid-Einheit (vgl. Abb. 4.14). Die Stärke der Faltung korreliert mit dem N-Cu-N-Bindungswinkel. Komplexe mit rein aromatischen Liganden (**C24**, **C25**, **C27**) besitzen die größten N-Cu-N-Bindungswinkel ($105.27(5)^\circ$, $106.9(2)^\circ$, $107.36(7)^\circ$). Im Fall des semi-aromatischen Liganden (DMEG_{ph}DMEG_{et})S in **C26** ist die Faltung der Ligandenflügel mit einem N-Cu-N-Bindungswinkel von $102.27(9)^\circ$ stärker ausgeprägt. Mit einem N-Cu-N-Bindungswinkel von $97.73(8)^\circ$ in **C28** ist der aliphatische Ligand (TMG_{et})₂S am stärksten gefaltet (vgl.

Abb. 4.14). Die C-S-C-Bindungswinkel liegen im Durchschnitt bei 101.63° und zeigen interessanterweise untereinander kaum größere Abweichungen ($100.3(1)$ - $102.9(1)^\circ$). Aufgrund der prinzipiell gleichen Koordinationseigenschaften der Mono- und Bisguanidinliganden, zeigen die Komplexe im Vergleich untereinander keine größeren Abweichungen der einzelnen Bindungslängen. Die Cu-I-Bindungen sind im Durchschnitt mit 2.520 \AA etwas

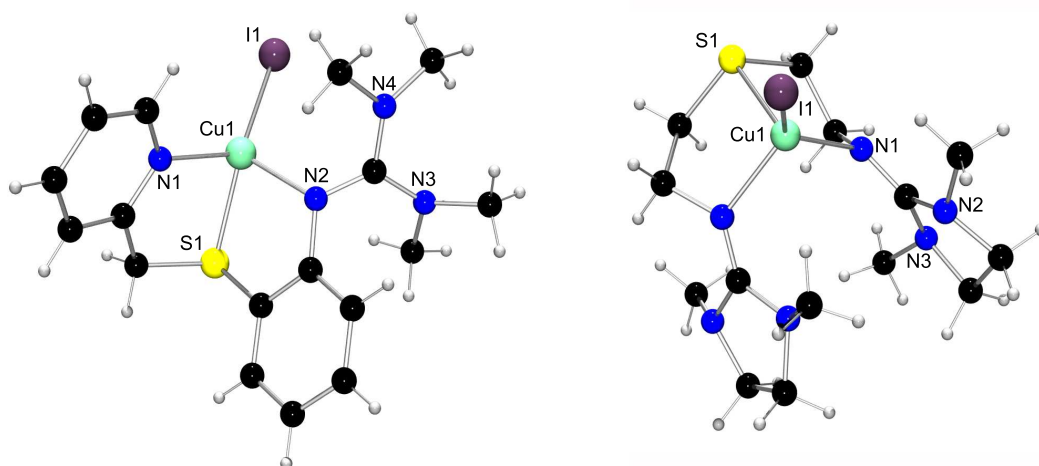
**Abbildung 4.14:** Molekülstrukturen von **C24** (links) und **C28** (rechts) im Festkörper.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Komplexe **C24** bis **C28**.

Komplex	Cu-X	Cu-N _{Gua} /Cu-N _{Py}	Cu-S	C _{Gua} =N _{Gua} [*]	ρ
C24	2.517(1)	2.080(1)/ 2.071(1)	2.382(1)	1.325	0.975
C25	2.511(1)	2.096(6)/ 2.090(6)	2.378(2)	1.310	0.962
C26	2.516(1)	2.085(2), 2.185(2)	2.345(1)	1.305	0.956
C27	2.528(1)	2.105(1), 2.096(1)	2.371(1)	1.325	0.978
C28	2.531(1)	2.117(1), 2.088(2)	2.394(1)	1.295	0.937

* Mittelwert

Tabelle 4.11: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe **C24** bis **C28**.

Komplex	N _{Gua} -Cu-S	N _{Py} -Cu-S	N _{Gua} -Cu-X	N _{Py} -Cu-X	S-Cu-X
C24	84.92(4)	85.25(4)	112.82(4)	128.85(4)	133.29(1)
C25	84.6(2)	84.7(2)	124.1(2)	116.6(2)	130.85(6)
C26	87.89(7)	83.44(6)	134.39(6)	108.88(6)	127.44(2)
C27	84.97(5)	84.91(5)	126.43(5)	117.35(5)	125.26(1)
C28	89.49(6)	87.54(6)	133.45(6)	120.47(6)	115.71(2)

länger im Vergleich zum **ST-1** mit trigonal-planarer Koordinationsgeometrie und terminal gebundenen Iodatomen (Cu-I (av): 2.440 Å). Die Cu-N_{Gua}- und Cu-N_{Py}-Bindungen sind gleich lang und liegen im Durchschnitt bei 2.095 und 2.106 Å.

4.3.2 Kristallstrukturen mehrkerniger Kupferguanidinkomplexe

Aus der Umsetzung des Guanidinliganden DMEG_{ph}S_{bzPy} mit CuI im Verhältnis 2 : 1 wurden die Komplexe [Cu₂(DMEG_{ph}S_{bzPy})(μ -I)(μ_3 -I)]₂ (**C29**) und [Cu(DMEG_{ph}S_{bzPy}I)]_n (**C30**) erhalten. Aus einer gesättigten Acetonitril-Lösung kristallisieren nebeneinander im monoklinen System der Raumgruppe Cc rötliche Kristalle von **C29** und blass gelbe Kristalle von **C30** aus. Die Molekülstruktur des vierkernigen Kupfer(I)-Komplexes **C29** ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Ein Kettenausschnitt des Koordinationspolymers **C30** ist in Abbildung 4.16 zu sehen. Eine Übersicht der wichtigsten Strukturparameter beider Verbindungen ist in Tabelle 4.12 zusammengestellt.

Strukturtyp ST-9

Den Grundbaustein in der Struktur von $[\text{Cu}_2(\text{DMEG}_{ph}\text{S}_{bzPy})_2\text{I}_2]_2$ bildet eine $[\text{Cu}_4(\mu\text{-I})_2(\mu_3\text{-I})_2]$ -Einheit, die ein Inversionszentrum besitzt und aus drei Cu_2I_2 -Rauten aufgebaut ist. Die Rauten besitzen jeweils eine gemeinsame Kante und bilden eine verzerrte Sesselstruktur (Abb. 4.15, eine vergleichbare Kantenverknüpfung von Cu_2I_2 -Rauten liegt in **C23** vor (Abb. 4.11)). Die beiden äußeren Rauten sind gefaltet und besitzen einen Cu1-Cu2-Abstand von 2.725(2) Å. Im Vergleich dazu ist die mittlere Raute planar mit einem deutlich längeren Cu-Cu-Abstand (Cu2-Cu2A: 3.174(1) Å). Die I-I-Abstände sind dagegen mit 4.320 (I1-I2) und 4.312 Å (I1-I1A) identisch. Unabhängig vom Verbrückungsgrad der Iodatome sind die mittleren Cu-I-Bindungslängen mit 2.657 (μ) und 2.676 Å (μ₃) fast gleich lang. Die beiden symmetrieäquivalenten Kupferatome Cu1 und Cu1A besitzen ein N_{Gua}SI₂-Donorset und sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Im Fall der beiden symmetrieäquivalenten Kupferatome Cu2 und Cu2A mit einem N_{Py}I₃-Donorset liegt ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Koordination vor. Die Diederwinkel sind mit 73.7° am Cu1 (Cu1A) sowie 80° am Cu2 (Cu2A) deutlich kleiner im Vergleich zum idealtypischen Wert von 90°. Im Vergleich zu Cu1 (Cu1A) liegt die verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung am Cu2 (Cu2A) näher an der idealen Geometrie eines tetraedrischen Koordinationspolyeders. Die $\text{DMEG}_{ph}\text{S}_{bzPy}$ -Liganden sind an der zentralen Sulfid-Einheit relativ stark gefaltet ($\text{C}_{ph}\text{-S-C}_{bz}$: 101.2(6)°, $\text{S-C}_{bz}\text{-C}_{ph}$: 114.6(8)°) und binden chelatartig jeweils an zwei Cu^I-Atome (Cu1/ Cu2A; Cu2/ Cu1A). Die beiden N₂S-Donorsätze sind hierbei

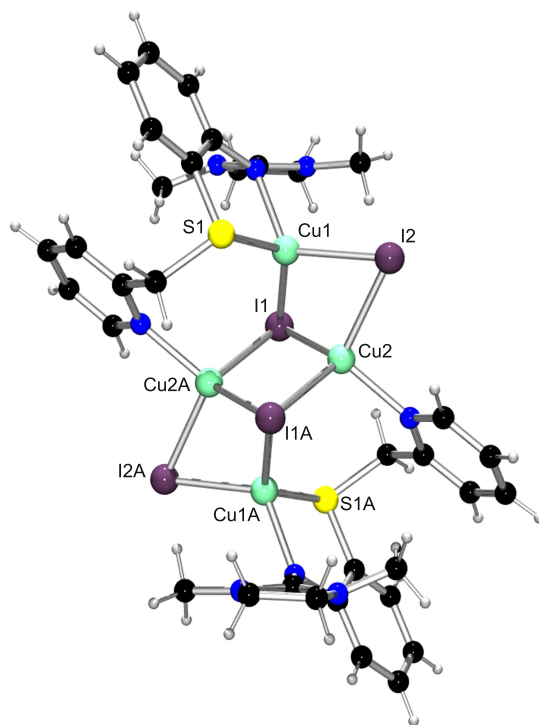


Abbildung 4.15: Molekülstruktur von **C29** im Festkörper.

Tabelle 4.12: Ausgewählte Strukturdaten von **C29** und **C30**.

Komplex	C29	C30
<i>Bindungslängen</i> [Å]		
Cu-I	2.657/2.676 ^a	2.608*
Cu-N _{Gua}	2.086(9)	2.074(3)
Cu-N _{Py}	2.070(10)	2.061(3)
Cu-S	2.307(3)	2.338(1), 2.438(1)
N _{Gua} =C _{Gua}	1.314(13)	1.320(5)
Cu1...Cu2	2.725(2)	2.557(1)
ρ	0.978	0.971
<i>Bindungswinkel</i> [°]		
N _{Gua} -Cu-S	86.6(3)	85.29(9)
N _{Py} -Cu-S		82.94(9)
N _{Py} -Cu-I	109.7*	105.19(9), 122.81(9)
I-Cu-I	108.94*	119.37(1), 121.07(2)
Cu-I-Cu	61.70/71.33 ^a	58.90(1), 58.5(1)
Cu-S-Cu		144.04(4)

* Mittelwert; ^a Mittlere Cu-(μ/μ_3 -I)-Bindungslängen.

in einer *syn*-Stellung zueinander angeordnet. In der Literatur sind vier weitere Komplexe mit einer [Cu₂I₂L]₂-Sesselstruktur sowie einem NSI₂-Donorsatz beschrieben. Die Liganden 8-((2-Pyridylmethyl)thio)chinolin und 2-[(*o*-Pyridyl)-sulfanylmethyl]-pyrimidin sind in ihrem Aufbau eng mit dem Liganden DMEG_{ph}S_{bzPy} verwandt.[127, 128] Die beiden Cu^I-Atome werden ebenfalls von einem NSI₂- bzw. NI₃-Donorsatz verzerrt tetraedrisch koordiniert. Mit dem Liganden Bis(2-pyridylthio)methan und Bipyrimidyldisulfid[129] ist der Aufbau einer Sesselstruktur mit den gleichen Donorsätzen auch möglich. Dagegen stabilisieren die Liganden N-(3-Methyl-2-thienylmethyliden)-2-pyridylamin und N-(5-Bromo-2-thienylmethyliden)-2-pyridylamin die Cu₄I₄-Sesselstruktur mit einem NI₂- bzw. NI₃-Donorsatz.[130] Die Cu1-Cu2-Abstände variieren im Bereich von 2.655(1) bis 2.849(1) Å und stimmen gut mit **C29** überein. Die Cu-S-Bindungslängen sind – bis auf eine Ausnahme mit 2.298(2) Å im Fall von Cu₄I₄L₂ (L = 8-((2-Pyridylmethyl)thio)chinolin) – mit 2.421(1) bis 2.439(1) Å um ca. 0.1 Å länger. In allen Vergleichskomplexen variieren im Gegensatz zu **C29** in Abhängigkeit vom Verbrückungsgrad der Iodatome die Cu-I-Bindungen deutlich stärker (μ -I: 2.507(1) - 2.785(1) Å; μ_3 -I: 2.569(1) - 2.968(2) Å). Daneben existiert ebenfalls ein Literaturbeispiel von Garcia-Martinez et al. mit dem Liganden Bis(2-pyridylthio)methan in einer [Cu₂Br₂]₂-Sesselstruktur.[131] Die Cu-Br-Bindungslängen sind im Vergleich zu den Iod-Analoga mit 2.503(1) (μ_3 -Br) und 2.538(1) Å (μ -Br) deutlich kürzer. Der Cu1-Cu2-Abstand liegt bei 2.855(1) Å.

Strukturtyp ST-10

Das Koordinationspolymer **C30** ist aus einzelnen Cu_2I_2 -Einheiten aufgebaut, die chelatartig von $\text{DMEG}_{ph}\text{S}_{bzPy}$ -Liganden zu einer Cu-I-Kette verknüpft werden (Abb. 4.16). Die $\text{DMEG}_{ph}\text{S}_{bzPy}$ -Liganden sind gefaltet ($C_{ph}\text{-S-C}_{Bz}$: 100.31(18)), und die aromatischen Ebenen schließen einen Winkel von 66.7° ein. Im Gegensatz zu **C29** verbrückt hier die zentrale Sulfid-Einheit zwei benachbarte Cu^{I} -Atome über eine μ -Schwefelbrücke. Damit ist jedes Kupferatom alternierend von einem $\text{N}_{Gua}\text{SI}_2$ - oder N_{Py}SI_2 -Donorsatz verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Diederwinkel – definiert durch die S-Cu-N- und I-Cu-I-Ebenen – liegen bei 84.2° für Cu1 und 82.8° für Cu2. Die Cu_2I_2 -Einheiten sind fast planar mit Cu-I-Bindungslängen von 2.573(1) (Cu2-I1) bis 2.627(1) Å (Cu1-I1). Der relativ kurze Cu1-Cu2-Abstand von nur 2.557(1) Å ist auf sehr spitze Cu-I-Cu-Bindungswinkeln von $58.90(1)$ und $58.5(1)^\circ$ zurückzuführen. Vergleichbare Abstände und Winkel sind in den Kupfer(I)-Dimeren **C9** und **C16** vom Strukturtyp **ST-4-syn** zu finden (vgl. Abb. 4.8, Tab. 4.6 und 4.7). Aufgrund des kurzen Cu-Cu-Abstandes können direkte $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ -($d^{10}\text{-}d^{10}$)-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Die beiden $\text{N}_{Gua}\text{-Cu-S}$ - und $\text{N}_{Py}\text{-Cu-S}$ -Bisswinkel und I-Cu-I-Bindungswinkel sind mit $85.29(9)$ und $82.94(9)^\circ$ sowie $119.37(1)$ und $121.07(2)^\circ$ sehr einheitlich. Die Cu-S-Cu-Brücke schließt einen Winkel von $144.04(4)^\circ$ ein und ist aufgrund der unterschiedlichen Cu-S-Bindungslängen (Cu1-S1: 2.338(1) Å, Cu2-S2: 2.438(1) Å) unsymmetrisch aufgebaut.

In der Literatur sind analog aufgebaute Koordinationspolymere nicht beschrieben. Jedoch existieren von Hanton et al. strukturell verwandte Komplexe mit unterschiedlich

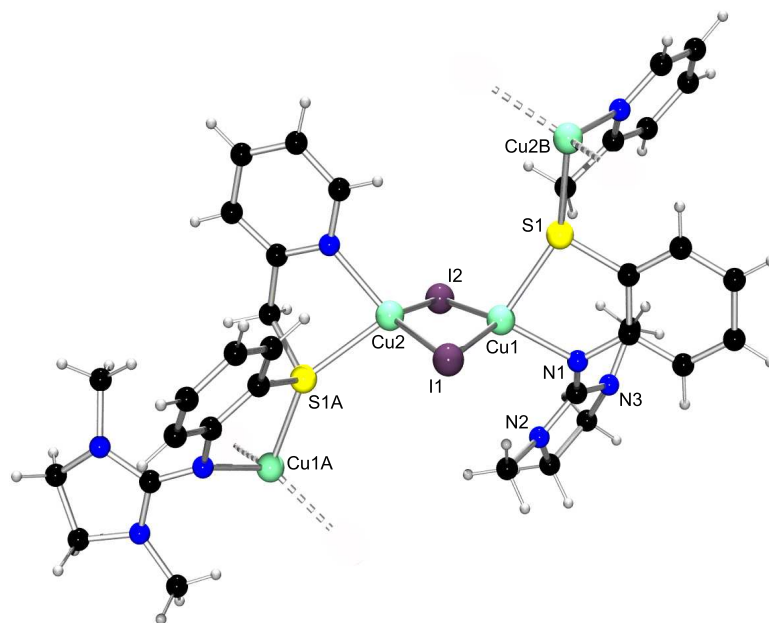


Abbildung 4.16: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **C30**.

ortho-substituierten Bis(2-pyridylmethyl)sulfid-Liganden.[124b] Es sind Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}]_2$ sowie $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}]_n$. Im ersten Fall handelt es sich um zwei Cu_2I_2 -Dimere, die chelatisierend von dem Liganden Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)sulfid oder dem Aromaten 2-(6-Methylpyridyl)methyl(2-pyridyl)methylsulfid koordiniert werden. Der erste Ligand stabilisiert die vier Cu^{I} -Atome in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung (NSI_2 -Donorsatz) mit einer zentralen μ -Sulfid-Einheit. Der unsymmetrisch aufgebaute Ligand bildet trigonal-planare (NI_2 -Donorsatz) und verzerrt tetraedrische Cu^{I} -Atome (NSI_2 -Donorsatz) ohne verbrückende Sulfid-Gruppen aus. Die Cu-Cu-Abstände (2.552(1), 2.528(1) Å), Cu-S-Cu-Valenzwinkel und Cu-S-Bindungslängen (2.464(1), 2.418(1) Å) sind vergleichbar mit denen in **C30**. Bis(2-pyridylmethyl)sulfid formt dagegen ein Koordinationspolymer, wobei die μ -Sulfid-Einheiten jeweils zwei zueinander parallel laufende Cu-I-Ketten miteinander verbinden. Daneben berichteten Driessen et al. von einem $[\text{Cu}_2\text{Br}_2\text{L}]_2$ Komplex mit dem Liganden 1,5-Bis(3',5'-dimethylpyrazolyl)-3-thiapentan.[124c] Er ist analog zu den Komplexen von Hanton et al. aufgebaut. Ungewöhnlich ist der große Cu-Br-Cu-Bindungswinkel (160.6°) sowie die deutlich längeren Cu-S-Bindungen (2.684(4) und 2.645(4) Å).

4.4 Kupferkomplexe mit vier- und fünfzähligen Thioether-Guanidinliganden

Im Bereich der vier- und fünfzähligen Thioether-Guanidinliganden konnten nur mit den Liganden $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ (**L21-1**) und $(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ (**L21-2**) Kupfer(I)-Komplexe röntgenographisch charakterisiert werden, die in zwei Strukturtypen unterteilt werden können. Im Strukturtyp **ST-11** liegen zwei verzerrt tetraedrisch koordinierte Cu^{I} -Atome vor, die über Benzyl-Pyridinspacer zweier Liganden miteinander verknüpft sind. Im Unterschied dazu zeichnet den Strukturtyp **ST-12** eine zweikernige iodverbrückte Cu-I-Cu-Einheit aus, in der die Cu^{I} -Atome ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert sind (Abb. 4.17).

4.4.1 Kristallstrukturen zweikerniger Kupferguanidinkomplexe

Die Umsetzung der Liganden $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ bzw. CuI führte zu den Verbindungen $[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}]_2(\text{PF}_6)_2$ (**C31**), $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**C32**) sowie $[\text{Cu}_2((\text{DMEG}_{ph}\text{S})_{2bzPy})_2(\mu\text{-I})\text{I}] \cdot 4\text{MeCN}$ (**C33**). Die Komplexe wurden als farblose (**C31**, **C32**) bzw. gelbe (**C33**) Kristalle durch Gasphasendiffusion von Diethylether in gesättigte Acetonitril-Lösungen erhalten. **C31** und **C32** kristallisieren monoklin in den Raumgruppen $\text{C2}/c$ und $\text{P2}_1/n$. Vom Komplex **C33** wurden nadelförmige trikline Kristalle der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ erhalten. In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind die Molekülstrukturen der Komplexe **C31** und **C33** dargestellt. In der Tabelle 4.13 sind die

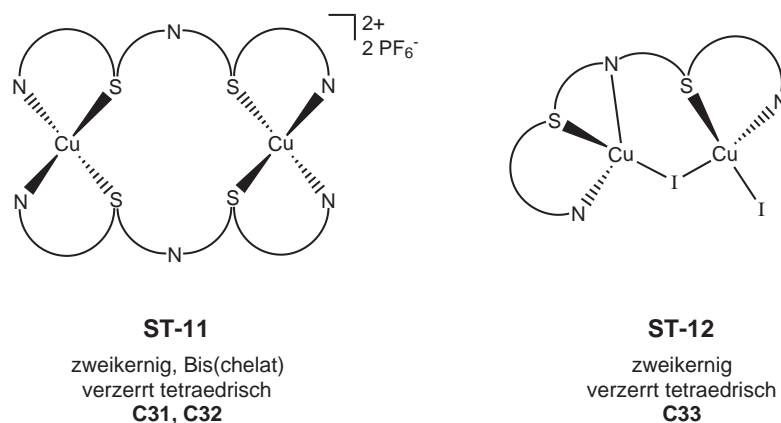


Abb. 4.17: Struktur motive von Kupferguanidinkomplexen mit den Liganden $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ und $(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$.

wichtigsten Strukturdaten zusammengefasst.

Strukturtyp ST-11

Das Grundgerüst der zweikernigen Bis(chelat)-Komplexe **C31** und **C32** bilden zwei Cu^{I} -Atome, die jeweils von zwei NS-Donorsätzen verzerrt tetraedrisch – in Form eines Bis(chelats) – koordiniert werden (Abb. 4.18). Dieses Strukturmerkmal ist ebenfalls in dem einkernigen Bis(chelat)-Komplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{StBu})_2](\text{PF}_6)$ (**C4**) vom Strukturtyp **ST-2** (vgl. Kap. 4.3.1) zu finden. Im Unterschied zu **C4** sind jedoch in **C31** und **C32** quasi zwei einkernige Bis(chelat)-Einheiten über flexible Benzyl-Pyridinspacer zweier $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ -Liganden miteinander verbunden (Abb. 4.18). Damit liegen in **C31** und **C32** zwei räumlich weit voneinander getrennte Cu^{I} -Zentren vor (Cu1-Cu2 , **C31**: 7.766 Å, **C32**: 7.821 Å). Die Diederwinkel – definiert durch die beiden N-Cu-S-Ebenen – liegen bei 72.9 (**C31**) und 77.8° (**C32**) und sind damit gegenüber den idealtypischen Wert (90°) erniedrigt. Im Vergleich zum Diederwinkel in **C4** (85.9°) tendiert die Koordinationsgeometrie in **C31** und **C32** stärker in Richtung quadratisch-planar. Die Tetraederwinkel sind mit durchschnittlich 110.2° in **C31** und 110.0° in **C32** gegenüber dem idealtypischen Wert von 109.5° nur leicht erhöht. Charakteristische Strukturmerkmale der beiden Komplexe sind neben der Bis(chelat)-Koordinations der beiden Cu^{I} -Atome auch die Position der beiden Pyridinringe, die fast in einer Ebene liegen (Abb. 4.18). Die Komplexe **C31** und **C32** unterscheiden sich nur in der Guanidineinheit des koordinierenden Liganden (TMG vs. DMEG) und zeigen im Vergleich untereinander keine wesentlichen Abweichungen einzelner Strukturparameter (vgl. Tab. 4.13). Die ρ -Werte sind mit 0.979 und 0.971 fast gleich und – vermutlich aufgrund des aromatischen Spacers – deutlich größer im Vergleich zu **C4** (0.936). In der Literatur sind einige zweikernig aufgebaute Kupfer(I)-Komplexe mit makrozyklischen $(\text{S}_2\text{N}_2)_2$ -Liganden von Comba et al.[132] sowie Turner et al.[133] bekannt, die dem Strukturtyp **ST-11** entsprechen. Die Cu^{I} -Atome sind ebenfalls von einem

N_2S_2 -Donorsatz verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Cu-Cu-Abständen von ca. 8 Å. Die Diederwinkel liegen bei 74.6 bis 81.1° und sind vergleichbar mit denen in **C31** (72.9°) und **C32** (77.8°). Die Cu-N-Bindungen zeigen ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zu **C31** und **C32**, wohingegen die Cu-S-Bindungen etwas länger ausfallen (Cu-S: 2.333(3) - 2.380(1) Å, Cu-N: 1.962(1) - 2.024(8) Å).

Strukturtyp ST-12

Der einzige Vertreter des Strukturtyps **ST-12** ist der zweikernige Komplex **C33** (Abb. 4.19). Der Strukturtyp **ST-12** ist eine Kombination von Merkmalen aus **ST-8** und **ST-3**. So entspricht die Koordinationsgeometrie der Cu^I-Atome Cu1 und Cu2 den Geometrien der Strukturtypen **ST-3** bzw. **ST-8** (vgl. Kap. 4.3.1, 4.3.3). Das Cu1 ist von einem N_2SI -Donorsatz fast ideal tetraedrisch koordiniert. Der Diederwinkel – definiert durch die I-Cu-N_{Py}- und S-Cu-N_{Gua}-Ebenen – beträgt 88.8° und der durchschnittliche Tetraederwinkel liegt mit 107.2° sehr nahe am idealtypischen Wert von 109.5°. Die Koordinationsgeometrie

Tabelle 4.13: Ausgewählte Strukturdaten von **C31**, **C32** und **C33**.

Komplex	C31	C32	C33
<i>Bindungslängen [Å]</i>			
Cu-N _{Gua}	2.041(9), 2.057(8)	2.039(3), 2.070(2)	2.172(8), 2.103(8)
Cu-N _{Py}			2.119(9)
Cu-S	2.241(3), 2.279(3)	2.202(1), 2.273(1)	2.310(3), 2.362(3)
N _{Gua} =C _{Gua}	1.326(13), 1.327(13)	1.316(4), 1.306(4)	1.348(12), 1.311(12)
Cu-(μ-I)			2.498(1), 2.700(1)
Cu-I			2.517(1)
Cu1...Cu2	7.766(1)	7.821(1)	3.452(1)
ρ	0.979	0.971	0.994, 0.956*
<i>Bindungswinkel [°]</i>			
N _{Gua} -Cu-S	87.10(2), 88.7(3)	88.65(7), 86.48(8)	85.10(2), 79.70(2)*
S-Cu-S	137.57(12)	134.66(3)	
N _{Gua} -Cu-N _{Gua}	125.20(3)	121.54(10)	
N _{Py} -Cu-S			88.01(2)
N _{Py} -Cu-I			127.30(2)
I-Cu-I			114.95(6)
Cu-I-Cu			83.11(5)

* Werte für Cu1, Cu2.

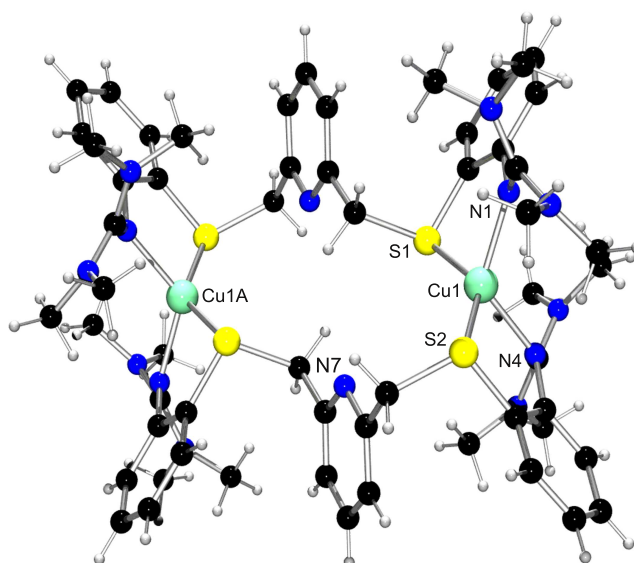


Abb. 4.18: Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_2\text{bzPy}]_2^{2+}$ (aus **C31**) im Festkörper.

am Cu2 (NSI₂-Donorsatz) entspricht ebenfalls einem tetraedrischen Koordinationspolyeder. Mit einem Diederwinkel von 86.0° sowie einem durchschnittlichen Winkel von 108.5° sind die Abweichungen von den Strukturparametern einer idealtypischen tetraedrischen Koordination nur sehr gering. Die Cu^I-Atome sind 3.452(1) Å voneinander entfernt und schließen mit dem μ-Iodatom einen Cu-I-Cu-Bindungswinkel von 83.11(5)° ein. Die Cu-(μ-I)-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich und liegen bei 2.498(1) (Cu1-I1) bzw. 2.700(1) Å (Cu2-I1). Das terminale Iod-Atom koordiniert mit einer Bindungslänge von 2.517(1) Å und einem I1-Cu2-I2-Bindungswinkel von 114.95(6)° an das Cu2. Ein Vergleich der wichtigsten Strukturparameter der einkernigen Komplexe **C24** bis **C28** vom Strukturtyp **ST-8** (Tabl. 4.10, 4.11) mit **C33** zeigt keine größeren Unterschiede. So beträgt deren durchschnittliche C=N-Bindungslänge 1.312 Å (1.295(3) - 1.325(3) Å). Im Vergleich zu den Komplexen **C24**, **C25** und **C27** mit aromatischen Guanidinliganden (ρ-Werte, **C24**: 0.975, **C25**: 0.962, **C27**: 0.978) entspricht der Wert von 0.994 in **C33** einer nahezu gleichmäßigen Ladungsverteilung innerhalb der Guanidinfunktion.

Die Koordinationsgeometrie am Cu2 mit der Oxidationsstufe +1 entspricht dem Strukturtyp **ST-3** und ist deshalb vergleichbar mit der Koordinationsgeometrie am Cu^{II}-Atom in $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{Cl}_2]$ (**C5**). Die Donorsätze der beiden Kupferionen bestehen jeweils aus einem NS-Liganden sowie zwei koordinierenden Halogenatomen (**C5**: Chlorid, **C33**: Iodid). Im Fall von **C5** ist jedoch eine starke Verzerrung der tetraedrischen Koordinationsgeometrie Richtung quadratisch-planar erkennbar (Diederwinkel: 56.8°). Die C=N-Bindungslängen der Guanidinfunktionen sind leicht unterschiedlich (1.350(2) (**C5**) vs. 1.311(12) Å in **C33**), der am größeren ρ-Wert (1.008) erkennbar ist (**C33**: ρ = 0.956). Komplexe vom Strukturtyp **ST-12** sind in der Literatur nicht beschrieben.

Insgesamt zeigen die Komplexe **C31** - **C33**, dass die Liganden vom Typ $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{bzPy}$

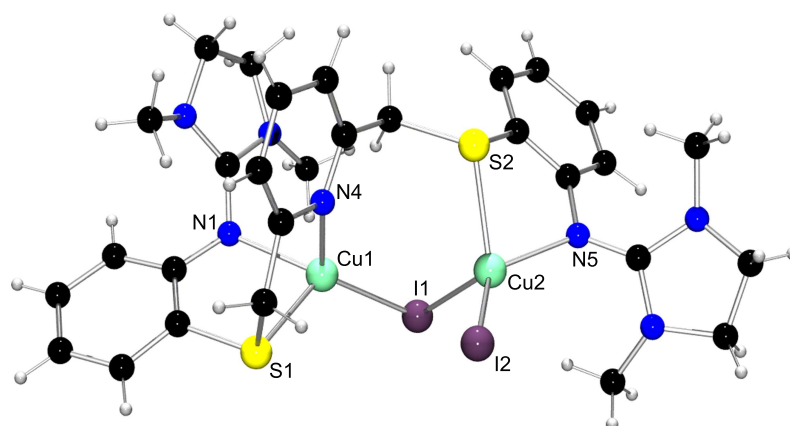


Abb. 4.19: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2((\text{DMEG}_{ph}\text{S})_{2bzPy})_2(\mu\text{-I})]$ (aus **C33**) im Festkörper.

über eine gute Flexibilität und sehr gute Metallierungseigenschaften verfügen. Die rigiden Phenylringe dieser Liganden begünstigen die Kristallisation der Kupferkomplexe deutlich besser im Unterschied zu den aliphatischen Vertretern dieses Ligandentyps ($(\text{Gua}_{et}\text{S})_{2bzPy}$).

4.5 Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

4.5.1 Spektroskopische Eigenschaften

Für UV/Vis-spektroskopische Messungen wurden verschiedene Kupfer(I)-Komplexe der unterschiedlichen Strukturtypen ausgewählt. Die farblosen bis schwach gelben Acetonitril-Lösungen wurden in einem Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-5} mol/l vermessen. In Tabelle 4.14 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst.

Die gemessenen UV/Vis-Spektren zeichnet eine charakteristische Absorptionsbande bei ca. 240 nm aus, die einem $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{N}_{\text{imin}}$ MLCT-Übergang zugeordnet werden kann. Die Absorptionsbanden in den Bereichen von 200 bis 210 nm sowie 270 bis 290 nm können $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb der C=N-Imingruppe der Guanidinliganden zugeordnet werden. Beide Absorptionsbanden besitzen Extinktionskoeffizienten im Bereich von 10^5 bis $2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und konnten durch Vergleich mit den UV/Vis-Spektren der reinen Thioether-Guanidinliganden eindeutig zugeordnet werden. Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{Cl}_2]$ (**C5**, **ST-3**) wurde in den Lösungsmitteln CH_2Cl_2 , MeCN, MeOH und DMF aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbande bei 574 nm zeigte keine große Lösungsmittelabhängigkeit. Die Bande besitzt sehr kleine Extinktionskoeffizienten

($\epsilon = \text{ca. } 200 - 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und kann daher einem Cu^{II} d-d-Übergang zugeordnet werden. Die $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -Übergang liegt in CH_2Cl_2 , MeCN und DMF bei ca 400 nm mit Extinktionskoeffizienten von 1043, 1195 und 1100 $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In MeOH ist eine $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -Absorptionsbande nicht erkennbar. Eine koordinative Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Cu^{II} -Atom, welche die Cu-S(Thioether)-Wechselwirkung abschwächt, ist daher wahrscheinlich. Eine intensive $\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Absorptionsbande bei 284 bzw. 280 nm ($\epsilon = 13232$ (CH_2Cl_2), 13926 (MeCN) $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) wird in CH_2Cl_2 und MeCN beobachtet. In DMF liegt die Absorptionsbande bei 277 nm ($\epsilon = 15066 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in MeOH bei 275 nm ($\epsilon = 5154 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMGqu})_2](\text{BF}_4)(\text{PF}_6)$ mit dem Guanidin-Liganden 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin zeigt ebenfalls eine $\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Absorptionsbande bei 261 nm ($\epsilon = 14000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). [117] Ein $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -Übergang in diesem Bereich konnte daher ausgeschlossen werden. Das UV/Vis-Spektrum von $\{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}((\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy})_2](\text{PF}_6)_2\}^+$ (**C31^{ox}**, Abb. 4.20) zeigt in diesem Bereich keine Absorptionsbande, jedoch – in Übereinstimmung mit **C5** – bei 414 nm einen entsprechenden $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -Übergang. In der Literatur sind strukturell vergleichbare Kupfer(II)-Komplexe mit einem zweizähligen NS-Liganden sowie zwei terminal koordinierten Halogenatomen nicht bekannt. Es sind jedoch eine Reihe von Komplexen mit dreizähligen N_2S - bzw. S_2N -Thioether-Liganden und verzerrt trigonal-bipyramidal bzw. verzerrt quadratisch-pyramidal koordinierten Cu^{II} -Atomen spektroskopisch charakterisiert worden. Der $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -Übergang der Komplexe liegt im Bereich von 320 bis 500 nm in guter Übereinstimmung mit **C5**. [40c, 134]

4.5.2 Magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Kupfer(I)-Komplexe erfolgte mittels der Cyclovoltammetrie. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in Acetonitril oder Dichlormethan durchgeführt (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l; $v_s = 100 \text{ mV/s}$, interner Standard: Ferrocen). Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4.15 aufgeführt.

Insgesamt zeigen die Cyclovoltammogramme ein sehr einheitliches Bild der redoxchemischen Eigenschaften aller Thioether-Kupfer(I)-Komplexe. Die einzigen Ausnahmen sind die beiden Komplexe $[\text{Cu}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}]_2[\text{PF}_6]_2$ (**C31** und **C32**), auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

Einkernige und zweikernige verzerrt tetraedrisch bzw. trigonal-planar koordinierte Thioether-Kupfer(I)-Komplexe der Strukturtypen **ST-1**, **ST-4**, **ST-5**, **ST-8** und **ST-12** zeigen unabhängig vom Gegenion (Iodid, Chlorid, Bromid), Lösungsmittel (MeCN, CH_2Cl_2) oder Ligand einen irreversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang im Bereich von ca. -0.2 V bis 0 V vs. NHE (v_s : 100 mV/s). Auch der einkernige Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{StBu})_2](\text{PF}_6)$ (**C4**, **ST-2**) besitzt einen irreversiblen Oxidationspeak bei -0.150 V vs. NHE. Der Oxidationspeak bleibt auch bei Erhöhung oder Erniedrigung der Scan-Geschwindigkeit und Variation

Tabelle 4.14: UV/Vis-Daten ausgewählter Thioether-Kupferguanidinkomplexe.

Komplex	λ [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
C7	241, 209, 203	14385, 206783, 197368
C8	243, 201	51935, 163349
C10	243, 206(sh)	31368, 112895
C12	243, 207(sh)	56643, 162144
C16	287, 241, 210	41287, 96636, 258891
C19	285, 242, 206(sh)	40607, 49252, 192567
C24	243, 205	20120, 53140
C25	242, 209	23301, 57600
C26	284, 242, 208	13560, 35720, 90805
C27	290, 242, 207	20371, 37743, 84054
C28	246, 209	20922, 51524
C32	271, 212	14337, 41519
C33	281, 243, 209	17021, 66802, 209603
C5 (CH ₂ Cl ₂)	574, 402, 310(sh)	536, 1043, 7744
	284, 232	13232, 12326
C5 (MeCN)	574, 402, 310(sh)	704, 1195, 7681
	280, 216	13926, 27045
C5 (DMF)	569, 404, 309(sh)	674, 1100, 7719
	277	14265
C5 (MeOH)	564, 275, 233(sh)	248, 5154, 15066
	211	30037

der Lösungsmittel irreversibel. Ein Einfluss der unterschiedlich konstituierten Schwefel-Guanidinliganden auf die Lage des Oxidationspotentials E_{Ox} ist nicht erkennbar. Daneben beobachtet man bei allen Thioether-Kupfer(I)-Komplexen eine irreversible Oxidation (ca. 0.6 V vs. NHE) und Reduktion (-0.5 V vs. NHE) des Thioether-Guanidinliganden (vgl. Kap. 3.2).

Die Interpretation der erhaltenen Daten ist wegen der Unsicherheit über die in Lösung vorliegenden elektroaktiven Spezies nur mit Vorbehalten möglich. Prinzipiell sind für den irreversiblen Charakter des Cu^{I/II}-Übergangs vermutlich eine Kombination aus koordinationspezifischen und strukturellen Faktoren der Thioether-Kupfer(I)-Komplexe verantwortlich. So könnte die Oxidation der Kupfer(I)-Komplexe mit zwei- bzw dreizähligen Thioether-Guanidin-Liganden eine Änderung der Koordinationsgeometrie am Kupferzentrum von verzerrt tetraedrisch (durchschnittlicher Diederwinkel der Kupfer(I)-Dimere: 87.3°) bzw. trigonal-planar Richtung verzerrt quadratisch-planar induzieren. Diese Erklärung wird durch den Befund gestützt, dass der Koordinationspolyeder des Cu^{II}-Zentrums

in $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{Cl}_2]$ (**C5**, **ST-3**) einen Zustand zwischen einer verzerrt quadratisch-planaren und verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie beschreibt (Diederwinkel: 56.8°). **C5** ist der einzige röntgenographisch charakterisierte Thioether-Cu(II)-Komplex und könnte ein elektrochemisches Oxidationsprodukt der dimeren und monomeren Kupfer(I)-Komplexe darstellen. Trotz der relativ günstigen 'Cu(I/II)-Übergangsgeometrie' zeigt das Cyclovoltammogramm von **C5** keinen $\text{Cu}^{\text{II/I}}$ -Übergang. Damit wird die Cu^{II} -Oxidationsstufe in **C5** zu gut stabilisiert. Die Oxidationsprodukte der Thioether-Kupfer(I)-Komplexe könnten vergleichbare strukturelle Eigenschaften wie **C5** aufweisen. Eine Reduktion zum Ausgangsprodukt wäre in dem Fall ebenfalls nicht begünstigt. Eine analoge Situation könnte in dem tetraedrisch koordinierten Komplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{StBu})_2](\text{PF}_6)$ (**C4**) vorliegen (Diederwinkel: 85.9° , Cu-S: 2.320(4), 2.324(3) Å), der ebenfalls eine irreversible Oxidation zeigt.

Ein weiterer kritischer Faktor mit Einfluss auf den $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang ist die Cu-S-Bindungslänge (vgl. hierzu Kap. 3). Ein Vergleich der Kupfer-Komplexe zeigt hierbei folgendes Bild: in $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{Cl}_2]$ (**C5**) liegt die Cu-S-Bindungslänge bei 2.315(1) Å und damit im Bereich dieser Bindungslängen im Kupfer(I)-Dimer $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SPh})\text{Cl}]_2$ (**C13**) mit 2.291(2) Å. Die Cu-S-Bindungslängen der iodverbrückten Dimere sind mit durchschnittlich 2.393 Å deutlich länger. Insgesamt sind jedoch die Cu-S-Bindungslängen wesentlich kürzer im Vergleich zu gefundenen Cu-S(Thioether)-Bindungslängen in Typ-1 Kupferzentren, die im Bereich von 2.45 (Cu^{II}-Form) bis 2.9 Å (Cu^I-Form) liegen (vgl. Kap. 1.4.1). Zwar ist die Cu-S(Thioether)-Bindungslänge mit der Lage des $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potentials korreliert, der ausschlaggebende Punkt für einen reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang ist jedoch eine flexible und an beide Kupfer-Oxidationsstufen angepasste Koordinationsumgebung.

Tabelle 4.15: Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen ausgewählter Thioether-Kupfer(I)-Komplexe (in MeCN, $v_s = 100$ mV/s, Angaben in V vs NHE).

Komplex (Dimer)		E_{Ox}	Komplex (Monomer)		E_{Ox}
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SMe})\text{I}]_2$	C6	-0.096	$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{SCPh}_3)\text{I}]$	C3	-0.124
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SEt})\text{I}]_2$	C8	-0.227	$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{StBu})_2](\text{PF}_6)$	C4	-0.150
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SPh})\text{I}]_2$	C11	-0.138	$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{S}_{bz}\text{Py})\text{I}]$	C24	-0.211
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{ph}\text{SBz})\text{I}]_2$	C15	-0.222	$[\text{Cu}((\text{DMEG}_{ph}\text{DMEG}_{et})\text{S})\text{I}]$	C26	-0.142
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SMe})\text{I}]_2$	C7	-0.227	$[\text{Cu}((\text{DMEG}_{et})_2\text{S})\text{I}]$	C28	-0.157
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SEt})\text{I}]_2$	C9	-0.169	$[\text{Cu}((\text{TMG}_{ph})_2\text{S})\text{I}]$	C27	-0.174
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{I}]_2$	C10	-0.122			
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SBz})\text{I}]_2$	C16	-0.165			
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{et}\text{tBu})\text{I}]_2$	C18	-0.183			
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SPh})\text{Cl}]_2$	C13	-0.179			
$[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{SPh})\text{Br}]_2$	C14	-0.204			

Cyclovoltammetrische Studien der Bis(chelat)-Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)$ ($\text{L} = 8\text{-Methylthiochinolin}, 8\text{-Etylthiochinolin}$) und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2(\eta^1\text{-OCIO}_3)_2]$ ($\text{L} = 8\text{-Etylthiochinolin}, E_{1/2} = -0.28 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) mit zweizähligen NS-Chinolinliganden zeigen ähnliche Ergebnisse. Hier besitzen die Kupfer(I)-Bis(chelat)-Komplexe eine verzerrt tetraedrische, der Kupfer(II)-Bis(chelat)-Komplex eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Die Komplexe werden zwar in einem Ein-Elektronen-Prozess oxidiert bzw. reduziert, aber der Abstand von Oxidations- und Reduktionswelle $\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}|$ beträgt in CH_2Cl_2 110 mV (380 mV in DMF). Diese Tatsache ist ein deutlicher Hinweis auf eine stark gehemmte Reversibilität und einen sehr langsamen Elektronen-Transfer an der Arbeitselektrode, die einhergehen mit einer größeren strukturellen Änderung in der Koordinationsgeometrie der $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Atome (von verzerrt tetraedrisch (Cu^{I}) Richtung verzerrt oktaedrisch (Cu^{II}) in DMF). Die Cu-S-Bindungen sind mit 2.390(1) (für Cu^{I}) und 2.324(1) Å (für Cu^{II}) im Längenbereich der Guanidin-Thioether-Kupfer(I)-Komplexe und ebenfalls deutlich kürzer im Vergleich zu Cu-S(Thioether)-Bindungen in Typ-1 Kupferzentren.[119]

Aus der Reihe der Bis(chelat)-Komplexe zeigt nur $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ($\text{mmb} = 1\text{-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1H-benzimidazol}$) einen reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Elektronenübergang bei 0.31 V vs. Fc/Fc^+ ($\Delta E = 70 \text{ mV}$ (20 mV/s), 113 mV (1 V/s)).[119a] Die Cu-S-Bindungslängen in $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ sind mit 2.621(1) wesentlich länger im Vergleich zu den in dieser Arbeit vorgestellten Kupfer(I)-Thioether-Komplexen. Daneben ist das Cu^{I} -Atom von den beiden Stickstoff-Donoratomen fast linear koordiniert (N-Cu-N-Bindungswinkel: $169.75(11)^\circ$). Im Gegensatz dazu liegen die Schwefel-Donoratome der Thioether auf zwei Positionen eines verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeders (S-Cu-S = $109.33(3)^\circ$). Die strukturelle Nähe zu dem entsprechenden Kupfer-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mmb})_2(\eta^1\text{-OCIO}_3)]^+$ (S-Cu-S = $145.18(5)^\circ$, N-Cu-N: 172.5(1) Å, Cu-S: 2.419(1) Å) ermöglicht hier einen reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Elektronen-Transfer. Cyclovoltammetrische Studien vergleichbarer halogenverbrückter Kupfer(I)-Komplexe mit drei- bzw. zweizähligen NS-Liganden sind in der Literatur nicht bekannt.

Das Cyclovoltammogramm der Thioether-Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}]_2(\text{PF}_6)_2$ (**C31**) und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_{2bzPy}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeCN}$ (**C32**) in CH_2Cl_2 zeichnet dagegen ein reversibler $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang bei 0.270 und 0.262 V vs. NHE aus ($\Delta E = 0.071 \text{ V}$, $\Delta E = 0.075 \text{ V}$, 4.20)). Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die zwei chemisch gleichwertigen Cu^{I} -Atome in **C31** und **C32** 7.766(1) und 7.821(1) Å (vgl. Abb. 4.18) voneinander entfernt sind, können elektronische Wechselwirkungen zwischen ihnen ausgeschlossen werden. Damit ist eine Oxidation beider Cu^{I} -Atome bei gleichem Potential denkbar. Spektroelektrochemische sowie coulometrische Messungen von **C31** konnten jedoch eine Ein-Elektronen-Oxidation des zweikernigen $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Komplexes zu der gemischtvalenten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies sowie die entsprechende Ein-Elektronen-Reduktion in den Ausgangszustand bestätigen. Abbildung 4.20 zeigt das Cyclovoltammogramm sowie die spektroskopischen Änderungen

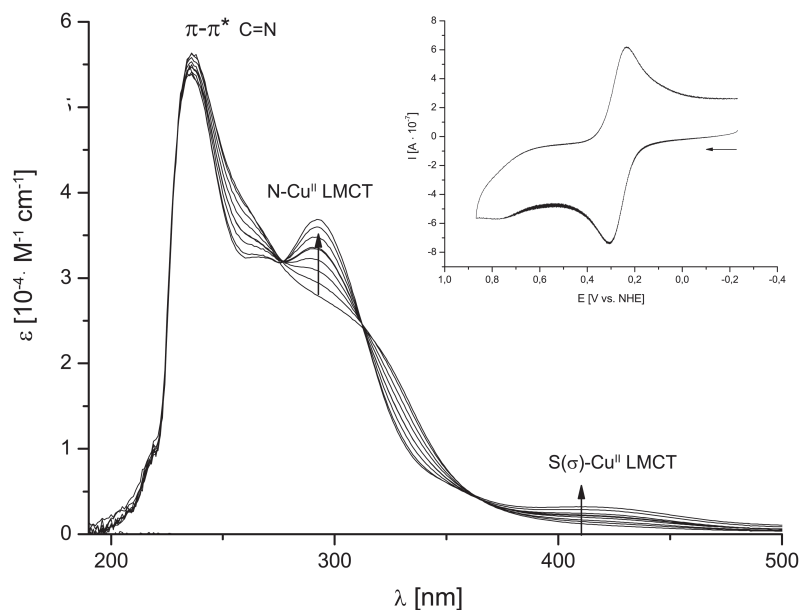


Abb. 4.20. Während der Coulometrie von **C31** aufgenommene UV/Vis-Spektren bei -25°C und einem konstanten Potential von 0.270 V vs. NHE .

im Verlauf der elektrochemischen Oxidation von **C31**. Das Auftreten von isobestischen Punkten (275 , 311 und 362 nm) impliziert eine einheitliche Reaktion, bei der **C31** ohne weitere Fragmentierung und Zwischenstufen in das Oxidationsprodukt **C31^{ox}** umgesetzt wird. Das UV/Vis-Spektrum der gemischtvalenten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies (**C31^{ox}**) zeichnet eine $\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Absorptionsbande bei 292 nm ($\epsilon = 36900\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) aus. Daneben liegt ein $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergang bei 414 nm ($\epsilon = 3200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), eine Cu^{II} d-d-Absorptionsbande bei 594 nm ($\epsilon = 1140\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) sowie ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Guanidinliganden bei 236 nm ($\epsilon = 55837\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) vor. Vergleichbare charakteristische Absorptionsübergänge zeigt das UV/Vis-Spektrum des verzerrt quadratisch-planaren Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{Cl}_2]$ (**C5**) (vgl. Tab. 4.14). Damit ist eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Cu^{II} -Atoms in **C31^{ox}** sehr wahrscheinlich. Das EPR-Spektrum von **C31^{ox}** (Abb. 4.21) zeigt ein nahezu axialsymmetrisches Signal mit g-Werten von $g_{\perp} = g_x \approx g_y$ (2.046 , 2.065) und $g_{\parallel} = g_z$ (2.196) (A_{zz} (A_{\parallel}) = 142 G). Dieses Ergebnis spricht ebenfalls für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie mit einem $d_{(x^2-y^2)^1}$ -Grundzustand.[135] Ein ähnliches EPR-Spektrum mit vergleichbaren g-Werten ($g_{\perp} = 2.055$, $g_{\parallel} = 2.232$, $A_{\parallel} = 145\text{ G}$, MeOH, 110 K) zeigt ebenfalls der Vergleichskomplex $[\text{Cu}(\text{DMEG}_{ph}\text{StBu})\text{Cl}_2]$ (**C5**). Im Gegensatz dazu besitzen die beiden Cu^{I} -Atome in **C31** mit Diederwinkeln von 72.9° eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie.

Die NS-Koordinationsumgebung der Cu^{I} -Atome in **C31** und **C32** ermöglicht damit einen reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Elektronentransfer im Potentialbereich von Typ 1-Kupferzentren (ca. 0.270 V vs. NHE), der mit einem Wechsel der Koordinationsgeometrie von verzerrt tetraedrisch zu verzerrt quadratisch-planar einhergeht.

Neben den Liganden $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ (**L21-1**, **L21-2**) wurden auch die aliphatischen Analoga $(\text{Gua}_{et}\text{S})_{2bzPy}$ synthetisiert (**L20-1**, **L20-2** vgl. Abb. 3.9).

Aus der Reaktion der Liganden **L21-1** und **L21-2** mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ konnten jedoch keine einkristallinen Produkte isoliert werden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen der erhaltenen Feststoffe zeigten darüber hinaus keinen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang vergleichbar zu **C31** und **C32**. Ähnliche strukturelle Eigenschaften wie in **C31** und **C32** sind damit eher unwahrscheinlich, können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Denn eine nahezu ideale tetraedrische Koordinationsumgebung der Cu^{I} -Atome (Diederwinkel: 90°) könnte den reduzierten Zustand soweit stabilisieren, dass eine Oxidation nicht begünstigt wird. In der Literatur sind bereits eine Reihe zweikerniger Kupfer(I)-Komplexe mit makrozyklischen $(\text{S}_2\text{N}_2)_2$ -Liganden von Comba et al.[132] sowie Turner et. al.[133] bekannt, die vergleichbar koordinierte Cu^{I} -Atome mit Cu-Cu-Abständen von ca. 8 Å aufweisen. Die Cu^{I} -Atome zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie und ähnliche Cu-N- sowie etwas längere Cu-S-Bindungen (Cu-S: 2.333(3) - 2.380(1) Å, Cu-N: 1.962(1) - 2.024(8) Å). Die Diederwinkel definiert durch die S-Cu-N-Ebenen sind mit 74.6 bis 81.1° vergleichbar mit denen in **C31** (72.9°) und **C32** (77.8°). Das $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potential der Komplexe liegt zwischen 1.0 - 1.3 V vs. NHE ($\Delta E = 58 - 110$ mV). Coulometrische Messungen wurden nicht durchgeführt, und so bleibt die Frage nach einem Ein- oder Zwei-Elektronen-Oxidation dieser Komplexe ungeklärt. Das wesentlich höhere $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potential ist vermutlich auf die makrozyklischen Liganden zurückzuführen, deren geringe Flexibilität im Vergleich zu den Liganden $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ einen Übergang in die quadratisch-planare Cu^{II} -Koordinationsgeometrie deutlich erschwert und damit den reduzierten Zustand wesentlich besser stabilisiert.

Zusammengefasst besitzen Kupfer(I)-Komplexe mit zweizähligen und dreizähligen NS-Guanidinliganden einen irreversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang. Die Koordinationsumgebung der

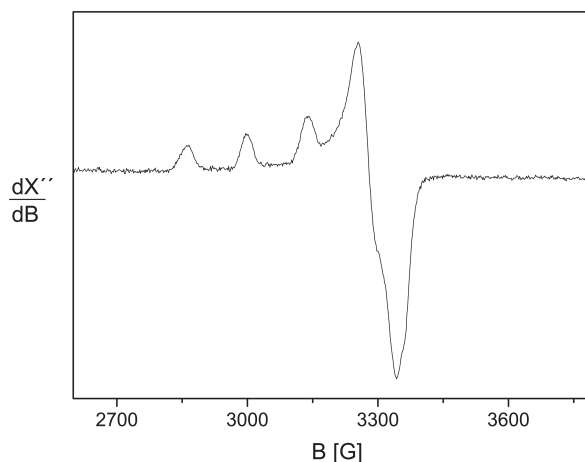


Abb. 4.21: EPR-Spektrum von **C31**^{ox} in CH_2Cl_2 bei 20 K.

Cu^I-Atome besitzt damit nicht die nötige Flexibilität, um einen reversiblen Elektronentransfer zu ermöglichen. Die strukturelle Reorganisation der Koordinationsgeometrien zwischen den tetraedrisch koordinierten Kupfer(I)-Komplexen und den Kupfer(II)-Oxidationsprodukten ist zu groß und wird auch in dem koordinierendem Lösungsmittel MeCN nicht begünstigt. Die Komplexe **C31** und **C32** besitzen einen reversiblen Cu^{I/II}-Übergang (0.270 V und 0.262 V vs. NHE), der im Potentialbereich von Typ 1-Kupferzentren liegt (0.2 - 1 V vs. NHE).[11, 15] Die Koordinationsumgebung der Cu^I-Atome (N₂S₂-Donorset) und die Flexibilität des Liganden bieten hier entsprechende Voraussetzungen für einen reversiblen Elektronen-Transfer. Besonders im Vergleich mit dem Komplex [Cu(DMEG_{et}StBu)₂](PF₆) (**C4**), der ähnliche strukturelle Eigenschaften wie die Cu^I-Zentren in **C31** und **C32** ((NS)₂-Donorset, Diederwinkel 85.9°, Cu-S: 2.320(4) und 2.324(3) Å) besitzt, jedoch einen irreversiblen Cu^{I/II}-Übergang aufweist, wird der Einfluss der gesamten Ligandkonstitution auf die elektrochemischen Eigenschaften erkennbar. So zeigen vor allem einkernige und zweikernige Komplexe mit chelatisierenden N₂S₂-Liganden, die über flexible Spacer verfügen und zusammen mit einer stickstoff- und schwefelhaltigen Koordinationsumgebung eine insgesamt 'dynamische Metallumgebung' formen, einen reversiblen Cu^{I/II}-Übergang nach dem Vorbild der Typ 1-Kupferzentren.[40c]

Kapitel 5

Kupferkomplexe mit tripodalen Thioether-Guanidinliganden

5.1 Synthetische Aspekte

Um die Koordinationseigenschaften der tripodalen Thioether-Guanidinliganden zu untersuchen, wurden verschiedene Kupfersalze ($[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{X})_n$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- mit $n = 1$, $\text{X} = \text{OTf}^-$ mit $n = 2$; CuX_n , $\text{X} = \text{I}^-$ mit $n = 1$; $\text{X} = \text{Cl}^-$ mit $n = 1, 2$) mit den Liganden in aprotischen und protischen Lösungsmitteln umgesetzt. Aus den Ansätzen konnten die mit Diethylether/Pentan (1 : 3) gefällten Kupferkomplexe als gelbe (Cu^{I}) bzw. grüne (Cu^{II}) Feststoffe isoliert werden. Einkristalline Kupfer(I)- bzw. Kupfer(II)-Komplexe konnten jedoch nur mit dem Liganden $(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}$ (**L25-1**) aus entsprechenden Acetonitril- bzw. THF-Lösungen gemäß dem Reaktionsschema in Abbildung 5.1 erhalten werden. Ansätze mit weiteren tripodalen Guanidinliganden $(\text{Gua}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bz}, {}^t\text{Bu}$) unter Variation der Gegenionen (BPh_4^- , SbF_6^-), der Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , MeOH , DMF) sowie der Temperatur (Tiefemperaturkristallisation bis -80°C) führten nicht zu den erwarteten Kristallisationserfolgen. Lösungen der synthetisierten Kupfer(I)-Komplexe zeigten eine hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Gelbe bis farblose Kupfer(I)-Komplex-Lösungen wurden bei Luftzutritt oder Begasung mit elementarem Sauerstoff zu den entsprechenden grün gefärbten Kupfer(II)-Komplexen oxidiert. Daher war die Handhabung der Lösungen in einer Glovebox oder unter Schlenkbedingungen unerlässlich.

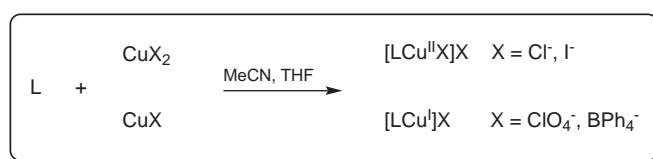


Abb. 5.1: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von Kupferkomplexen mit dem tripodalen Thioether-Guanidinliganden **L25-1**.

5.2 Beschreibung der Kristallstrukturen

Die Umsetzung des tripodalen Thioether-Guanidinliganden $(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}$ (**L25-1**) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$, $\text{CuI}/\text{NaBPh}_4$ und CuCl_2 führte zu den einkernigen Cu^{I} -Komplexen $[\text{Cu}(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}](\text{ClO}_4)$ (**C34**), $[\text{Cu}(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}](\text{BPh}_4)$ (**C35**) sowie dem Cu^{II} -Komplex $[\text{Cu}((\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**C36**). $[(\text{Cu}(\text{L25-1})\text{Cl})_{0.19}(\text{Cu}(\text{L25-1})\text{I})_{0.81}]\text{I}\cdot\text{MeCN}$ (**C37**) kristallisierte aus einer Acetonitril-Lösung des Cu^{I} -Iodid-Komplexes nach der Reaktion mit Luftsauerstoff in Form brauner Kristalle aus (Tab. 5.16). Dabei lag vermutlich eine Verunreinigung des Ansatzes mit CuCl vor. In Abbildung 5.2 sind als Beispiel die Molekülstrukturen der Komplexkationen von **C34** und **C36** dargestellt.

Tabelle 5.16: Kupfer(I)-Komplexe mit dem tripodalen Thioether-Guanidinliganden $(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}$.

Komplex		Kristallsystem, Raumgruppe
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}](\text{ClO}_4)$	C34	monoklin, $\text{P}2_1/\text{n}$
$[\text{Cu}(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}](\text{BPh}_4)$	C35	triklin, $\text{P}\bar{1}$
$[\text{Cu}((\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt})\text{Cl}]\text{Cl}$	C36	triklin, $\text{P}\bar{1}$
$[(\text{Cu}(\text{L25-1})\text{Cl})_{0.19}(\text{Cu}(\text{L25-1})\text{I})_{0.81}]\text{I}\cdot\text{MeCN}$	C37	triklin, $\text{P}\bar{1}$

In allen vier Komplexen besetzt das tertiäre Amin-Stickstoffatom (N_{ax}) die apikale und die zwei Guanidin-Donorfunktionen (N_{eq}) sowie das Schwefelatom des Thioethers (S_{eq}) die äquatorialen Positionen um die Kupferatome. Die Kupferkomplexe besitzen damit pseudo trigonal-bipyramidal bzw. verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierte Cu^{I} - bzw. Cu^{II} -Atome. Im Fall der Kupfer(I)-Komplexe **C34** und **C35** mit nicht bzw. schwach koordinierten Gegenionen (ClO_4^- , BPh_4^-) bleibt eine axiale Position der pseudo trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie unbesetzt (links, Abb. 5.2). Diese Koordinationslücke wird bei den Kupfer(II)-Komplexen **C36** und **C37** durch ein Halogenatom zu einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie komplettiert (rechts, Abb. 5.2). In den Tabellen 5.17 und 5.18 sind wichtigsten Strukturparameter der Komplexe **C34** bis **C36** aufgeführt.

Die Kupfer(I)-Komplexe **C34** und **C35** sind in ihren Strukturparametern fast identisch. Die Summe der Umgebungswinkel am Kupferzentrum beträgt in beiden Fällen 359.0° , wobei einzelne Bindungswinkel der trigonalen N_2S -Ebene von $100.83(4)$ bis $134.51(4)^\circ$ variieren können. So weisen nur die beiden $\text{N}_{\text{Gua}}\text{-Cu-N}_{\text{Gua}}$ -Bindungswinkel fast idealtypische Werte von 120° auf ($122.23(6)$ (**C34**), $123.19(6)^\circ$ (**C35**)). Die Cu-N_{Gua} -Bindungslängen sind im Vergleich zu der Cu-N_{ax} -Bindungslänge (im Mittel 2.225 \AA) mit durchschnittlich 2.012 \AA deutlich kürzer. Die Kupfer(II)-Komplexe zeigen untereinander – bis auf die Cu-X -Bindungslängen – ebenfalls sehr einheitliche Bindungsparameter. Die Summe der

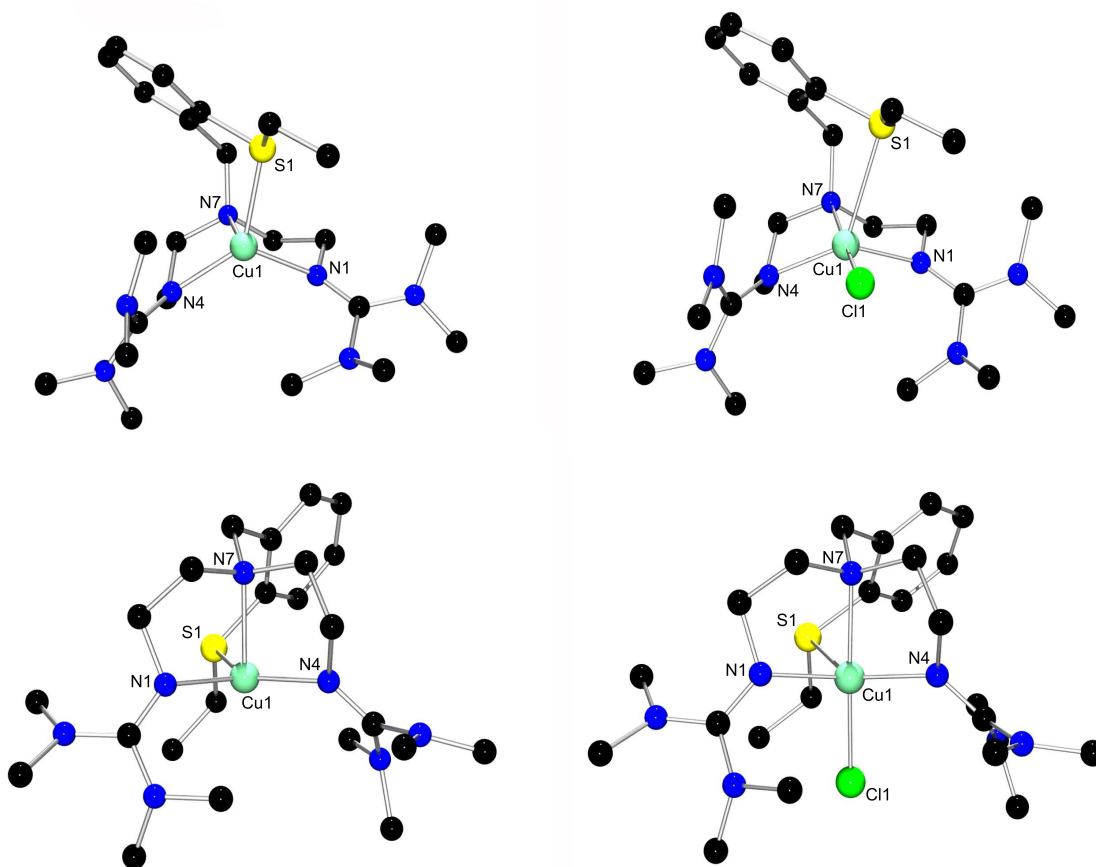


Abb. 5.2: Kristallstrukturen der Komplexkationen $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L25-1})]^+$ (links, aus **C34**) und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L25-1})\text{Cl}]^+$ (rechts, aus **C36**) ohne Wasserstoffatome.

Umgebungswinkel der beiden Kupferatome liegt bei 356.0° . Die einzelnen Bindungswinkel der trigonalen N_2S -Ebene variieren hier von $90.52(4)$ bis $138.87(12)^\circ$ und liegen im Durchschnitt bei 119.0° . Die Cu-N_{ax} -Bindungslängen sind um ca. 0.1 \AA auf durchschnittlich 2.119 \AA gegenüber den Kupfer(I)-Komplexen verkürzt (Mittelwert in **C34/C36**: 2.225 \AA). Insgesamt sind die Cu-N -Bindungslängen in den Kupfer(II)-Komplexen erwartungsgemäß kürzer im Vergleich zu den Kupfer(I)-Komplexen. In allen vier Komplexen ist das Kupferatom leicht axial verzerrt und liegt unterhalb der trigonalen Ebene, die definiert wird durch die Stickstoff-Guanidinatome sowie das Schwefelatom des Thioethers (vgl. Abb. 5.2). Die $\text{N}_{\text{ax}}\text{-Cu-N}_{\text{eq}}$ - bzw. $\text{N}_{\text{ax}}\text{-Cu-S}$ -Bindungswinkel sind damit kleiner als 90° und liegen im Durchschnitt bei 86.6° (**C34**), 86.3° (**C35**), 83.8° (**C36**) und 83.5° (**C37**). Die axiale Verzerrung aus der N_3S -Ebene ist abhängig von dem Ionenradius, der Elektronenkonfiguration und der Koordinationszahl des betrachteten Kupferzentrums. So zeigen fünffach koordinierte Cu^{II} (d^9)-Atome (Ionenradius: 79 pm) eine größere Verzerrung als vierfach koordinierte Cu^{I} (d^{10})-Atome (Ionenradius: 74 pm).^[136] Die Cu-S -Bindungslängen in **C36** und **C37** sind mit $2.766(1)$ und $2.800(1) \text{ \AA}$ sehr lang (zum Vergleich: $2.275(1) \text{ \AA}$

(**C34**), 2.262(1) Å (**C35**)), und deuten nur sehr schwache Cu-S-Wechselwirkungen an. Für die Cu^{II}-Atome kann daher alternativ eine '4 + 1'-Koordinationsgeometrie (verzerrt quadratisch-pyramidal) angenommen werden. In dem Fall sind die Cu^{II}-Atome von einem N₃Cl-Donorset verzerrt quadratisch-planar koordiniert (Abb. 5.2). Die Summe der Umgebungswinkel der Kupferatome beträgt 359°. Die N-Cu-N- bzw. N-Cu-X-Bindungswinkel variieren dabei von 83.31(6) bis 99.80(4)° und liegen mit durchschnittlich 91.3° recht nahe am idealtypischen Wert von 90°. Mit 136.95(6) (**C36**) und 138.87(12)° (**C37**) weichen die N_{Gua}-Cu-N_{Gua}-Bindungswinkel stark vom ideale Wert (180°) ab. Dagegen liegen die N_{ax}-Cu-X-Bindungswinkel mit 172.54(4) (**C36**) und 172.06(8)° (**C37**) deutlich näher an 180°.

Als Maß für die Abweichung einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Komplexe in Richtung quadratisch-planar führten Addison and Reedijk den Parameter $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ ein.[137] In einem trigonal-bipyramidal koordinierten System sind β und α definiert als die zwei größten D_A-M-D_B-Bindungswinkel (D = Donorfunktion) mit $\beta \geq \alpha$. Für eine ideale C_{4v}-Symmetrie (quadratisch-planar) gilt $\beta = \alpha = 180^\circ$ ($\tau = 0$). Für $\beta = 180^\circ$ und $\alpha = 120^\circ$ ($\tau = 1$) liegt eine ideale trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie vor. Für die Komplexe **C36** und **C37** liegt τ bei 0.59 und 0.55. Die Koordinationsgeometrie liegt damit zwischen einem trigonal-bipyramidalen und einen quadratisch-planaren Koordinationspolyeder.

Tabelle 5.17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Komplexe **C34** bis **C37**.

Komplex	Cu-X	Cu-N _{Gua} *	Cu-N _{ax}	Cu-S	C=N*	ρ
C34		2.010	2.216(1)	2.275(1)	1.300	1.057
C35		2.013	2.235(1)	2.262(1)	1.303	1.052
C36	2.274(1)	1.996	2.112(1)	2.766(1)	1.335	1.036
C37	2.614(1)	1.989	2.127(3)	2.800(1)	1.317	1.038

* Mittelwert

Tabelle 5.18: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe **C34** bis **C37**.

Komplex	N _{Gua} -Cu-S	N _{Gua} -Cu-N _{Gua}	N _{ax} -Cu-S	S-Cu-X	N _{Gua} -Cu-X*
C34	132.30(4)/104.41(5)	122.23(6)	88.92(4)		
C35	134.51(4)/100.83(4)	123.19(6)	89.31(4)		
C36	128.68(5)/90.52(4)	136.95(6)	83.86(4)	89.89(1)	98.66
C37	125.02(9)/91.85(8)	138.9(1)	83.60(8)	90.05(2)	99.96

* Mittelwert

In der Literatur sind zahlreiche Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe mit tripodalen N_3S -Liganden zu finden. Eine Übersicht mit den wichtigsten Strukturparametern ist in Tabelle 5.19 aufgeführt. Insgesamt zeigen fünf Kupfer(II)-Komplexe Cu-S-Bindungslängen von über 2.6 Å. Die Bindungslängen bewegen sich dabei im Bereich von 2.603(1) Å in $[Cu^{II}(T_{py})Cl](ClO_4)$ ($\tau = 0.39$, $T_{py} = 2$ -Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-1-(phenylthio)ethan)[50] bis 2.878(1) Å in $[Cu^{II}(sL1)Cl](ClO_4)$ ($sL1 =$ Glucopyranosid-Derivat)[138]. Die Werte für τ liegen für alle fünf Komplexe unterhalb von 0.4 (0.08 - 0.39). Die Koordinationsgeometrie tendiert damit im Vergleich zu **C36** und **C37** stärker Richtung quadratisch-planar. Die Cu-N-Bindungslängen weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Die übrigen Kupfer(II)-Komplexe zeichnen deutlich kürzere Cu-S-Bindungslängen (2.332(3) bis 2.368(1) Å) sowie τ -Werte von 0.15 bis 0.83 aus. Die beiden Kupfer(I)-Komplexe $[Cu^I(iPrSPy_2)](ClO_4)$ ($iPrSPy_2 = N$ -(2-Iso-propylthio-2-methyl)propyl- N,N -bis-2-(2-pyridyl)ethylamin)[51] und $[Cu^I(L^{N3S})_2][B(C_6H_5)_4]_2$ ($L^{N3S} = 2$ -Ethylthio- N,N -bis(pyridin-2-yl)methylethanamin)[52] besitzen eine trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie und mit **C34** und **C35** vergleichbare Cu-N- und Cu-S-Bindungslängen (Tab. 5.19).

Neben tripodalen N_3S -Liganden sind auch Kupfer-Komplexe mit tripodalen N_4 -Liganden bekannt. Zu dieser Gruppe gehören $[Cu^I(TMG_3tren)](ClO_4)$, $[Cu^{II}(TMG_3tren)Cl]Cl$ und $[Cu^{II}(TMG_3tren)(NCMe)](ClO_4)_2$ mit dem Liganden 1,1,1-Tris(2-[N^2 -(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl)amin (TMG_3tren).[112, 142] Im Unterschied zu den Schwefel-Guanidinliganden (Gua_{et}) $_2N_{bz}SR$ mit zwei Guanidin- und einer Thioether-Donorfunktion besitzt TMG_3tren drei Guanidinfunktionen, die eine äquatoriale N_3 -Ebene um die Kupferatome bilden. Im Fall der Kupfer(II)-Komplexe sind die Kupferatome nahezu ideal trigonal-bipyramidal koordiniert ($\tau = 0.96$ und 0.95), wobei die Kupferatome – vergleichbar mit **C36** und **C37** – etwas unterhalb der N_3 -Ebene liegen (Cu- N_3 -Abstand: 0.295, 0.245 Å; **C36**: 0.232 Å, **C37**: 0.244 Å). $[Cu^I(TMG_3tren)](ClO_4)$ zeigt eine analoge axiale Verzerrung (Cu- N_3 -Abstand: 0.186 Å), die im Fall der Kupfer(I)-Komplexe **C34** und **C35** etwas kleiner ausfällt (0.122 und 0.131 Å). Die Cu-N-Bindungslängen zeigen keine größeren Unterschiede. Insgesamt ist die Koordinationsgeometrie der Kupfer(I)-Komplexe sehr ähnlich und zeigt kaum größere strukturelle Unterschiede. Im Fall der Kupfer(II)-Komplexe tendieren die Schwefel-Analoga deutlich in Richtung einer verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie. Die rein stickstoffhaltigen Kupfer(II)-Komplexe besitzen dagegen einen trigonalen-bipyramidalen Koordinationspolyeder.

Interessanterweise liegen die ρ -Werte der Komplexe **C34** - **C37** deutlich über 1. Dies entspricht einer perfekten Delokalisation der C=N-Doppelbindung über die gesamte CN_3 -Einheit. Für $[Cu^I(TMG_3tren)](ClO_4)$, $[Cu^{II}(TMG_3tren)Cl]Cl$ und $[Cu^{II}(TMG_3tren)(MeCN)](ClO_4)_2$ liegen die ρ -Werte bei 0.964, 0.960 und 0.945. In den Komplexen unter Beteiligung der tripodalen Schwefel-Guanidinliganden ist die positive Ladung des Metallzentrums damit gleichmäßiger innerhalb der Guanidinfunktionen verteilt.

Tabelle 5.19: Strukturparameter von Kupferkomplexen mit tripodalen N₃S-Liganden.

Komplex	Cu-N _{eq} ^a	Cu-N _{ax}	Cu-S	Cu-L _{ax}	τ ^b	Lit.
[Cu ^{II} (sL1)(Cl)(OCIO ₃)]	1.987	2.068(2)	2.878(1)	2.235(1)	<i>c</i>	[138]
[Cu ^{II} (N ₃ S)Br](ClO ₄)	1.989	2.051(8)	2.762(3)	2.375(2)	0.19	[139]
[Cu ^{II} (pbnpa)NCO](ClO ₄)	2.023	2.040(3)	2.714(3)	1.943(3)	0.08	[140]
[Cu ^{II} (L ^{N3S})(L _{1/2})](ClO ₄)	1.982	2.030(1)	2.655(1)	2.000(1)	<i>c</i>	[52]
[Cu ^{II} (pbnpa)Cl](ClO ₄)	2.019	2.043(2)	2.660(5)	2.254(1)	0.25	[140]
[Cu ^{II} (N ₃ S)N ₃](ClO ₄)	1.977	2.075(4)	2.605(2)	2.145(5)	0.26	[139]
[Cu ^{II} (T _{py})Cl](ClO ₄)	2.021	2.083(1)	2.603(1)	2.215(9)	0.39	[50]
[Cu ^{II} (ebn _{pa})N ₃](ClO ₄)	2.121	2.021(1)	2.401(1)	1.965(1)	0.83	[140]
[Cu ^{II} (ebn _{pa})Cl](ClO ₄)	2.133	2.037(4)	2.368(1)	2.274(1)	0.63	[140]
[Cu ^{II} (MeSPy ₂)(L ₂)](ClO ₄) ₂	2.105	2.052(4)	2.335(1)	1.990(4)	0.15	[54]
[Cu ^{II} (bdma)Cl]Cl	2.083(6)	2.143	2.332(3)	2.266(2)	0.26	[141]
[Cu ^I (iPrSPy ₂)](ClO ₄)	2.008	2.173(9)	2.249(3)		<i>d</i>	[51]
[Cu ^I (L ^{N3S}) ₂][B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	2.039	2.255(1)	2.202(1)		<i>d</i>	[52]
[Cu ^{II} (TMG ₃ tren)Cl]Cl	2.101	2.111(3)		2.285(1)	0.96	[142]
[Cu ^{II} (TMG ₃ tren)(L ₂)](ClO ₄) ₂	2.064	2.078(5)		2.002(5)	0.95	[142]
[Cu ^I (TMG ₃ tren)](ClO ₄)	2.046	2.174(3)			<i>e</i>	[142]

^a Mittelwert. ^b $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$, ist nur für Komplexe mit fünffach koordinierten Metallatome definiert.

^c Oktaedrische Koordinationsgeometrie. ^d Trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie. ^e Pseudo trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie. L_{1/2} = MeOH/OCIO₃, L₂ = MeCN.

Insgesamt spiegeln die Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe zwei wesentlichen Strukturmerkmale des Cu_M-Zentrums der PHM und DβH wieder: die koordinierenden Methionin- sowie zwei Histidin-Donorfunktionen. Mit 2.275(1) und 2.262(1) Å zeigen die Kupfer(I)-Komplexe Cu^I-S-Bindungslängen, die mit EXAFS- und Röntgenstrukturdaten für den reduzierten Zustand der PHM und DβH übereinstimmen (Cu-S_{Met}: 2.2 - 2.3 Å). Im Fall der Kupfer(II)-Komplexe sind die Cu^{II}-S-Bindungslängen mit 2.766(1) und 2.800(1) Å ebenfalls vergleichbar mit Röntgenstrukturanalysen der oxidierten Form der PHM (2.68 Å). Des Weiteren sind die Cu^{II}-S-Bindungslängen mit ca. 2.8 Å nur etwas kürzer im Vergleich zu der Cu-S_{Met}-Bindungslänge im oxidierten und reduzierten Zustand des Azurin (3.13 Å, Typ 1-Kupferzentrum).

5.3 Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

Für einzelne spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden die röntgenographisch charakterisierten Komplexe **C34** und **C36** ausgewählt. Um einen Einblick in die Molekülstruktur eines Kupfer(II)-Komplexes mit einem schwach koordinierendem Gegenion zu erhalten – von dem eine Röntgenstruktur nicht erhalten wurde – ist der Komplex $[\text{Cu}((\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt})](\text{OTf})_2$ (**C38**) als grüner Feststoff synthetisiert worden.

Spektroskopische Messungen von **C36** und **C38** wurden in CH_2Cl_2 durchgeführt. Grüne Lösungen der zwei Kupfer(II)-Komplexe zeigen eine $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Absorptionsbande bei 380(sh) und 370 nm 5.20 mit Extinktionskoeffizienten von 1623 und 2489 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Der Kupfer(I)-Komplex **C34** zeigt im Bereich um 370 nm keine Absorptionsbande (vgl. Tab. 5.20). Damit koordiniert ebenfalls in Lösung der S(Thioether) an die Cu^{II} -Atome. Die Messungen bestätigen auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **C36** und **C37**, die schwache Cu-S(Thioether)-Wechselwirkungen ergeben hat. Die Cu^{II} d-d-Übergänge liegen bei 686 und 644 nm und besitzen entsprechend kleine Extinktionskoeffizienten (165 und 145 $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

EPR-Untersuchungen der Kupfer(II)-Komplexe **C36** und **C38** wurden in gefrorenen Lösungen von MeCN, MeOH und EtOH bei 110 K durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.20 aufgeführt. Insgesamt zeigen die Spektren ein axiales Signal in Übereinstimmung mit einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie eines Cu^{II} (d^9)-Systems ($g_{\parallel} > g_{\perp} \geq 2.00$) mit einem $d_{(x^2-y^2)^1}$ -Grundzustand. Bei trigonal-bipyramidal koordinierten Cu^{II} -Atomen liegen umgekehrte Verhältnisse für g_{\perp} und g_{\parallel} vor ($g_{\perp} > g_{\parallel}$) sowie ein $d_{(z^2)^1}$ -Grundzustand.[143] Damit besitzen beide Cu^{II} -Komplexe in Lösung eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Im Fall von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt})](\text{OTf})_2$ (**C38**) koordiniert vermutlich ein Trifluormethansulfonat-Anion (OTf^-) oder ein Lösungsmittelmolekül an das Cu^{II} -Atom und bildet zusammen mit dem $(\text{TMG}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SEt}$ -Liganden einen verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder vergleichbar mit der Struktur von **C36** und **C37**. Bestätigt wird diese Annahme durch das EPR-Spektrum von **C38** in MeCN, das vergleichbare g-Werte aufweist wie **C36** (vgl. Tab. 5.20).

In der Literatur sind nur wenige einkernige Kupfer(II)-Komplexe mit tripodalen N_3S -Liganden sowie einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie zusammen mit entsprechenden EPR-Daten veröffentlicht. Ein Vertreter ist der bereits von Kodera et al. erwähnte Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{T}_{\text{py}}\text{Cl})(\text{ClO}_4)]$ mit einem verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniertem Cu^{II} -Atom.[50] Die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})\text{X}](\text{ClO}_4)$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NCO^- , $\text{L} = \text{N}$ -2-(Phenylthio)ethyl-N,N-bis-((6-neopentylamino-2-pyridyl)methyl)amin (pbnpa), N-2-(Ethylthio)ethyl-N,N-bis-((6-neopentylamino-2-pyridyl)methyl)amin (ebnpa)) von Tubbs[140]

besitzen ebenfalls quadratisch-pyramidal koordinierte Kupfer(II)-Atome. Die EPR-Spektren dieser Systeme zeigen ein axiales Signal mit ähnlichen g - und A -Werten (vgl. Tab. 5.20). Daneben existiert eine Vielzahl von quadratisch-pyramidal koordinierten Cu^{II} -Komplexen mit tripodalen Stickstoffliganden, die ähnliche g - und A -Werte aufweisen.[143]

Die Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften erfolgten mit den Komplexen **C34**, **C36** und **C38**. Cyclovoltametrische Messungen wurden bei Raumtemperatur unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in Acetonitril und Dichlormethan durchgeführt (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l; $v_s = 100$ mV/s, planare Pt-Arbeits Elektrode (RDE), interner Standard: Fc). Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.20 aufgeführt. Das Cyclovoltammogramm von **C34** zeigt in Acetonitril einen quasi-reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang bei $E_{1/2} = 0.091$ V vs. NHE mit einem Abstand der Oxidations- und Reduktionswelle von $\Delta E = 100$ mV ($\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}|$). Der entsprechende Kupfer(II)-Komplex **C38** wird beim gleichen Potential ($E_{1/2} = 0.095$ V vs. NHE, $\Delta E = 0.105$ V) zum Kupfer(I)-Komplex reduziert. Damit kann ein reversibler Elektronentransfer zwischen den Komplexen **C34** und **C38** nach Schema 5.3 angenommen werden.

Das Cyclovoltammogramm von **C36** zeigt dagegen einen $\text{Cu}^{\text{II/I}}$ -Übergang bei $E_{1/2} = -0.157$ V vs. NHE ($\Delta E = 0.137$ V). Der entsprechende Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt})\text{Cl}]$ wird beim gleichen Potential oxidiert ($E_{1/2} = -0.150$ V vs. NHE, $\Delta E = 0.143$ V). Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}^{\text{I}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt})\text{Cl}]$ ist nicht bekannt. Jedoch ist aufgrund der cyclovoltametrischen Messungen eher eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie gegenüber der trigonal-bipyramidalen bzw. pseudo trigonal-bipyramidalen Variante (wie in $[\text{Cu}^{\text{I}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt})](\text{ClO}_4)$ (**C34**)) zu vermuten. In dem Fall wird die Cu^{I} -Oxidationsstufe deutlich weniger stabilisiert und der $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang findet bereits im negativen Potentialbereich statt.

Die Klassifizierung der Elektronenübergänge als quasi-reversibel ($\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}| \gg 59$ mV) ist ein Hinweis auf einen langsamen Elektronen-Transfer-Prozess mit entsprechend

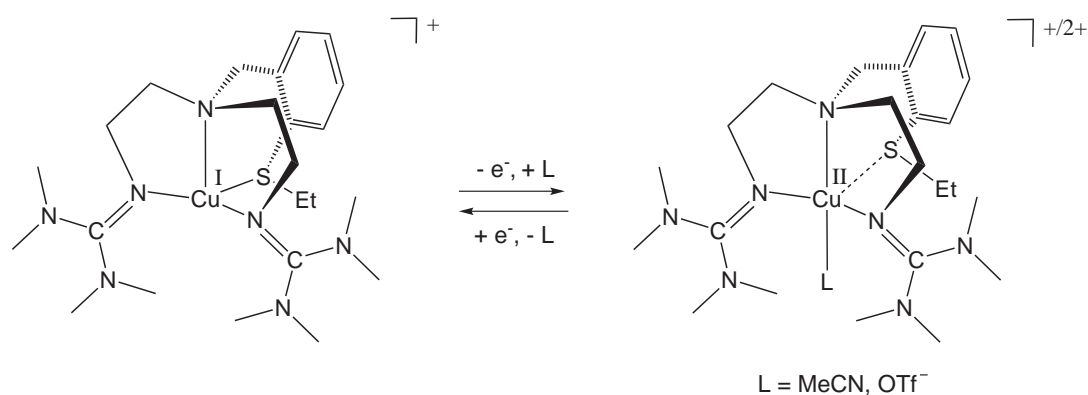


Abb. 5.3: Vermuteter Elektronentransfer zwischen den Komplexkationen $[\text{Cu}^{\text{I}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt})]^+$ (in **C34**) und $[\text{Cu}^{\text{II}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt})\text{L}]^{+/2+}$ (in **C38**, $L = \text{MeCN}, \text{OTf}^-$).

Tabelle 5.20: Übersicht der spektroskopischen, magnetochemischen und elektrochemischen Eigenschaften ausgewählter Kupferkomplexe.

Komplex	$S(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ [nm]	$g_{\parallel}/g_{\perp}/A_{\parallel}$ [G]	$E_{1/2}$ [V] ^a	E_{pa}/E_{pc} [V] ^a
C34			0.091 ^c	0.178/0.006 0.513/0.054
C36	380(sh) (1623)	2.231/2.066/138 ^c 2.232/2.055/145 ^e	-0.157	-0.089/-0.226
C38	361 (2489)	2.232/2.059/140 ^c	0.095 ^c	0.184/0.006 0.416/-0.314
[Cu ^{II} (T _{py})Cl](ClO ₄)	410 (430)	2.25/2.09/101	0.124 ^b	
[Cu ^{II} (sL1)(Cl)(OClO ₃)]			-0.108	
[Cu ^{II} (ebnpa)Cl](ClO ₄)		2.223/2.032/166		
[Cu ^I (L ^{N3S})](ClO ₄)			0.150	
[Cu ^I (TMG ₃ tren)](SbF ₆)			-0.140	-0.082/-0.246

^a vs. NHE. ^b vs. SCE. ^c In MeCN. ^d In CH₂Cl₂. ^e MeOH.

kleinen Elektronentransferraten k_{ET} ($10^{-1} > k_{\text{ET}} > 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)[144], der einhergeht mit einer strukturellen Änderung in der Koordinationsgeometrie der Kupferatome. Der Prozess kann mit einem klassischen 'square-scheme' Mechanismus (erweiterter ECE-Mechanismus) beschrieben werden, wobei nach einzelnen Elektronentransferschritten koordinative Bindungen gebrochen sowie neu aufgebaut werden, die zu einem instabilen Intermediat führen. Diese Zwischenstufe lagert sehr schnell in den stabilen Endkomplex um und ist daher elektrochemisch nicht detektierbar.[40b] Interessanterweise zeigten cyclovoltammetrische Untersuchungen von **C34** und **C38** in Dichlormethan höhere Cu^{I/II}-Potentiale. So liegt das Cu^{I/II}-Potential von **C34** – verschoben um ca. 400 mV – bei 0.513 V vs. NHE ($E^{\text{pc}} = 0.054 \text{ V}$, $\Delta E = 0.567 \text{ V}$). **C38** wird bei einem Potential von 0.416 V vs. NHE oxidiert ($E^{\text{pc}} = -0.314 \text{ V}$, $\Delta E = 0.730 \text{ V}$). Damit begünstigt das Acetonitril durch koordinative Wechselwirkungen mit dem Kupferzentrum oder Solvatisierungseffekte die Bildung der instabilen Zwischenstufe und führt zu einem deutlich kleineren Cu^{I/II}-Potential (für **C34**) und ΔE -Werten gegenüber der Messungen in CH₂Cl₂. Gleichzeitig sind die abweichenden Cu^{I/II}-Potentiale sowie ΔE -Werte für **C34** und **C38** ein Hinweis auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen bei der Bildung der jeweiligen Oxidations- bzw. Reduktionsprodukte. So ist ein Einfluss der schwach koordinierenden Trifluormethansulfonat-Anionen im Fall von **C38** auf dem Reaktionsmechanismus denkbar.

In der Literatur sind wenige Kupferkomplexe mit schwefelhaltigen tripodalen N₃S-Liganden und ihre elektrochemischen Eigenschaften beschrieben (Tab. 5.20). Der bereits von Kodera et al.[50] erwähnte Komplex [Cu^{II}(T_{py})Cl](ClO₄) zeigt einen Cu^{II/I}-Übergang bei

0.126 V vs. SCE. Den Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{N3S}})](\text{ClO}_4)$ von Karlin et al.[52] zeichnet ein quasi-reversibler $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang bei 0.150 V vs. NHE aus. Die Komplexe **C34** und **C35** weisen aufgrund ähnlicher struktureller bzw. magnetochemischer Parameter vergleichbare Potentiale auf. Der oktaedrisch koordinierte Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{sL1})(\text{Cl})(\text{OCIO}_3)]$ [138] mit einem terminalen Chlorid-Liganden – vergleichbar zu **C36** – wird bei einem Potential von -0.108 V vs. NHE reduziert ($\Delta E = 0.122$ V).

Insgesamt bestätigen die cyclovoltammetrischen Messungen den Trend, dass eine S(Thioether)-Donorgruppe – aufgrund der guten Polarisierbarkeit des Schwefelatoms – den Cu^{I} -Oxidationszustand stabilisiert und das Oxidationspotential gegenüber analog aufgebauten Kupfer(I)-Komplexen mit rein stickstoffhaltigen tripodalen Liganden erhöht. So wird zum Beispiel der Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{TMG}_3\text{tren})](\text{SbF}_6)$ mit dem Tris-Guanidinliganden TMG_3tren bei $E_{1/2} = -0.140$ V vs. NHE ($\Delta E = 0.164$ V) oxidiert.[88] Weitere Kupfer(I)-Komplexe zeigen ebenfalls eine Verschiebung des Oxidationspeaks in den negativen Potentialbereich um bis zu 0.300 V.[145] Das $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Potential von **C34** liegt mit ca. 0.090 (in MeCN) und 0.284 V vs. NHE (in CH_2Cl_2) im Bereich von Typ 1-Kupferzentren, die zwischen 0.20 - 1.0 V vs. NHE oxidiert werden. Der reversible $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Elektronentransfer im Fall von **C34** und **C38** kann mit dem Schema in Abbildung 5.3 beschrieben werden. Aus den Molekülstrukturen von **C34** und **C36** lässt sich für den Transferprozess eine Änderung der Koordinationsgeometrie der Kupferatome von pseudo trigonal-bipyramidal (ptb) zu einer 'Übergangs'-Koordinationsgeometrie zwischen verzerrt quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal (qp-tb) ($\tau \sim 0.6$) ableiten. Die ungesättigte Koordinationsumgebung im Fall des Cu^{II} -Komplexes wird ausgehend von der ptb-Koordinationsgeometrie (links, Abb. 5.4) durch die Anbindung des axialen Liganden **L** komplettiert (rechts, Abb. 5.4). Im Fall von **C36** handelt es sich um einen Chlorid-Liganden. Bei nicht koordinierenden Gegenionen (wie im Fall von **C38**) ist die Anbindung eines Lösungsmittelmoleküls (z.B. Acetonitril) oder eines OTf-Anions denkbar. Dieser Zustand ist vergleichbar mit

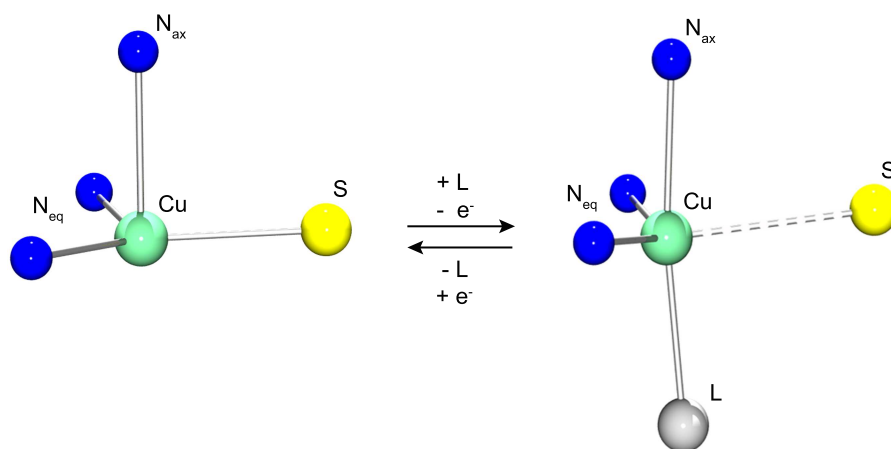


Abb. 5.4: Koordinationsgeometrien der Cu-Atome in **C34** (links) sowie in **C36** ($\text{L} = \text{Cl}^-$) und vermutlich in **C38** ($\text{L} = \text{MeCN}$ oder OTf^-) (rechts).

Tabelle 5.21: Ausgewählte Strukturdaten (Winkel [°], Bindungslängen [Å]) von **C34**, **C36** und **C37**.

Bindungslänge/Winkel	C34	C36	C37
Cu1-N7	2.216(1)	2.112(1)	2.107(3)
Cu1-N1	2.024(1)	1.968(1)	1.970(3)
Cu1-N4	1.993(1)	2.023(1)	2.008(3)
Cu1-S1	2.275(1)	2.766(1)	2.800(1)
Cu-X		2.274(1)	2.614(1)
N1-Cu1-N4	122.23(6)	136.95(6)	138.87(12)
N4-Cu1-N7	86.00(6)	83.31(6)	82.99(11)
N1-Cu1-N7	84.91(6)	84.37(6)	83.97(12)
S1-Cu1-N7	88.92(9)	83.86(4)	83.60(8)
S1-Cu1-N4	132.30(4)	128.68(5)	125.02(9)
S1-Cu1-N1	104.41(5)	90.52(4)	91.85(8)
Cl1-Cu1-N7		172.54(4)	172.06(8)

der Situation in Typ 1-Kupferzentren: hier wird die primäre Koordinationsumgebung des Cu^{II}-Atoms bestehend aus zwei N_{His}- und einer S_{Cys}-Donorfunktion ([Cu^{II}(His)₂(Cys⁻)]) durch ein schwach gebundenes O_{Glut}- oder S_{Met}-Atom abgesättigt (vgl. Kap. 1.4.1).

Ausgewählte Strukturdaten der ptb- und qp-tb-Koordinationsgeometrie sind in Tabelle 5.21 aufgeführt. Auffällig ist die längere Cu-S-Bindung sowie kleine Änderungen der N_{eq}-Cu1-N_{eq}- und S1-Cu1-N_{eq}-Bindungswinkel beim Übergang in die qp-tb-Koordinationsgeometrie. Die N_{eq}-Cu1-N_{ax}- und S1-Cu1-N_{ax}-Bindungswinkel zeigen – bis auf S1-Cu1-N7 – dagegen keine größeren Abweichungen.

Zusammenfassend besitzt die Koordinationsumgebung der Kupferatome zwei Freiheitsgrade: (i) Die Cu-S-Bindungslänge kann ladungsabhängig variiert werden. (ii) Es liegt eine Koordinationslücke vor für die Bindung eines weiteren Co-Liganden. Beide Freiheitsgrade bieten der Koordinationsumgebung die nötige Flexibilität, um einen reversiblen Elektronentransfer zu ermöglichen. Die strukturelle Reorganisation der Koordinationsgeometrien wird durch die relativ starre Koordinationsumgebung der verbleibenden N-Donorfunktionen des tripodalen Guanidinliganden deutlich begünstigt.

5.4 Sauerstoffaktivierung

Sauerstoffaktivierende Kupferproteine zählen zu den biologisch wichtigsten Metalloenzymen. Zu dieser Proteinfamilie gehören auch die Dopamin β -Hydroxylase (D β H) und die Peptidylglycin α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM), die ein Kupferzentrum mit einer schwefelhaltigen Koordinationsumgebung (S(Met)) besitzen (vgl. Kap. 1.5). Die

Sauerstoffaktivierung von Kupfer-Modellkomplexen mit NS-Chelatliganden, ist im Gegensatz zu den Reaktionen der entsprechenden rein stickstoffhaltigen Systeme mit Disauerstoff, kaum erforscht. Zahlreiche Untersuchungen zeigten, dass Kupfer(I)-Komplexe mit unterschiedlich substituierten tripodalen stickstoffhaltigen Liganden in der Lage sind, Sauerstoff-Addukte zu stabilisieren.[29, 30] Aus dem Bereich der Guanidinliganden gelang kürzlich Schindler et al. die erste strukturelle Charakterisierung der end-on η^1 -Superoxo-Kupfer(II)-Spezies $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})\text{O}_2]^+$ mit dem tripodalen Tris-Guanidinliganden 1,1,1-Tris(2-[N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl)amin (Abb. 1.5).[88] Bekannt sind auch Kupfer(I)-Komplexe mit zweizähligen Guanidinliganden, die mit Disauerstoff zu einer Bis(μ -oxo)dikupfer(III)- oder (μ - η^2 : η^2 -Peroxo)dikupfer(II)-Spezies reagieren (vgl. Abb. 1.5).[90] Von ersten Erfolgen bei der Sauerstoffaktivierung mit tripodalen NS-Liganden berichteten kürzlich Karlin et al.[52] So führte die Reaktion von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^{\text{N}3\text{S}})](\text{ClO}_4)$ (tripodaler Schwefel-Ligand: $\text{L}^{\text{N}3\text{S}} = 2$ -Ethylthio-N,N-bis(pyridin-2-yl)methylethanamin) mit Disauerstoff zu einer end-on μ -1,2-Peroxodikupfer(II)-Spezies (vgl. Abb. 1.5). Vor diesem Hintergrund sollten auch ausgewählte Kupfer(I)-Komplexe mit den tripodalen Thioether-Guanidinliganden $(\text{Gua}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^t\text{Bu}, \text{Bz}$) auf ihre Fähigkeit, Kupfer-Sauerstoff-Addukte zu stabilisieren, untersucht werden.

Die Reaktion der Kupfer(I)-Komplexe mit Disauerstoff wurde in einer Tieftemperatur-Stopped-Flow Anlage bei -75°C in Aceton verfolgt. Als Testsysteme wurden die beiden Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SMe})](\text{SbF}_6)$ ($[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{L25-1})](\text{SbF}_6)$) und $[\text{Cu}^{\text{I}}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SBz})](\text{SbF}_6)$ ($[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{L28-1})](\text{SbF}_6)$) ausgewählt, die vor der Reaktion mit Disauerstoff 'in situ' hergestellt wurden. Abbildung 5.5 zeigt den spektroskopisch verfolgten Reaktionsverlauf von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{L25-1})](\text{SbF}_6)$ und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{L28-1})](\text{SbF}_6)$ mit Disauerstoff. In beiden Fällen ist die Ausbildung einer Absorptionsbande bei ca 370 nm zu erkennen, die vermutlich auf eine Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Spezies hindeutet. Hierbei koordiniert die Thioether-Donorgruppe des tripodalen Liganden vermutlich nicht an die beiden Cu^{III} -Atome (Abb. 5.6). In dem Fall können die tripodalen Thioether-Guanidinliganden als 'tridentate' Ligandensysteme mit einem N_3 -Donorsatz betrachtet werden. Diese Interpretation wird durch die Untersuchungen von Ueno et al.[146] sowie Karlin et al.[52a] untermauert. So reagiert der Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PheL}^{\text{Pym}2})](\text{ClO}_4)$ (tridentater Stickstoff-Ligand: N,N'-Di(2-pyridylmethyl)-2-phenylethylamin) von Ueno et al. mit Disauerstoff zu einer Bis(μ -oxo)dikupfer(III)-Spezies mit einer intensiven Absorptionsbande bei 385 nm. Weitere Kupfer(I)-Komplexe mit tridentaten N-Liganden auf der Basis von unterschiedlich substituierten (2-Pyridyl)alkylaminen bilden bei der Umsetzung mit Disauerstoff neben der Bis(μ -oxo)dikupfer(III)- auch die (μ - η^2 : η^2 -Peroxo)dikupfer(II)-Spezies.[147] Die Peroxo-Spezies besitzen jedoch charakteristische LMCT-Absorptionsbanden in einem Wellenlängenbereich von 500 bis 600 nm, die hier nicht vorliegen. Die Ausbildung einer Sauerstoff-Spezies und die gleichzeitige Koordination der Thioether-Donorgruppe würde vermutlich

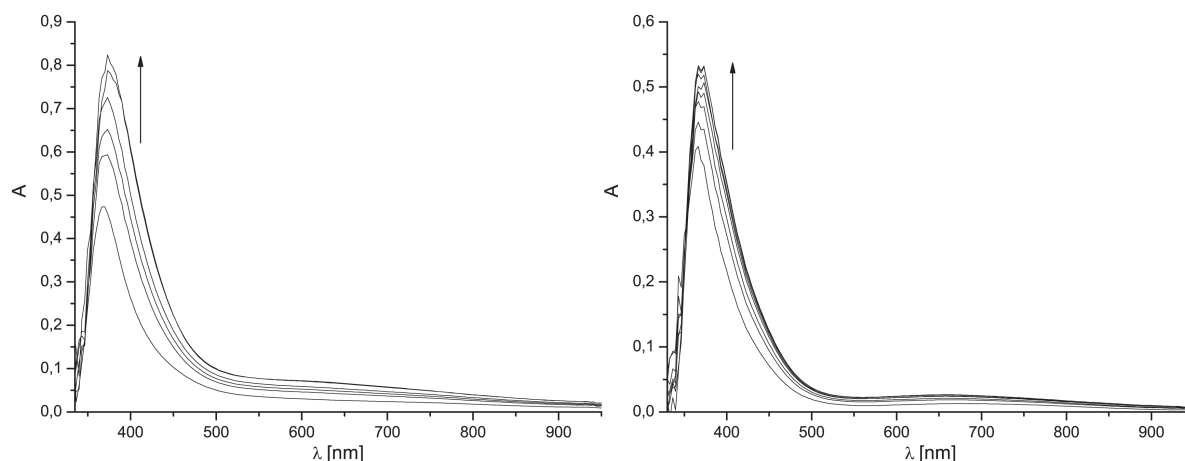


Abb. 5.5: Reaktion von $[\text{Cu}(\mathbf{L28-1})](\text{SbF}_6)$ (links) und $[\text{Cu}(\mathbf{L25-1})](\text{SbF}_6)$ (rechts) mit Disauerstoff in Aceton bei -75°C . Abgebildet ist der Reaktionsverlauf der ersten 225 sec.

nicht zu einer Kupfer(III)-Spezies führen, sondern eher die Ausbildung einer Peroxodikupfer(II)-Spezies begünstigen. So beobachten Karlin et al. die Bildung einer end-on μ -1,2-Peroxodikupfer(II)-Spezies mit dem eingangs beschriebenen tripodalen Schwefel-Liganden L^{N3S} . [52] Diese Spezies besitzt ebenfalls charakteristische LMCT-Absorptionsbanden bei 530 und 605 nm, die bei der Reaktion von $[\text{Cu}(\mathbf{L28-1})](\text{SbF}_6)$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L25-1})](\text{SbF}_6)$ mit Disauerstoff nicht beobachtet werden. Die Bildung einer end-on η^1 -Superoxo-Kupfer(II)-Spezies – vergleichbar zu $[\text{Cu}(\text{TMG}_3\text{tren})\text{O}_2]^+$ (Absorptionsbanden bei 442 und 690 nm) von Schindler et al. – kann aufgrund einer fehlenden LMCT-Absorptionsbande ebenfalls ausgeschlossen werden.

Insgesamt scheint der RSPHCH_2 -Substituent der Thioether-Guanidinliganden, der über

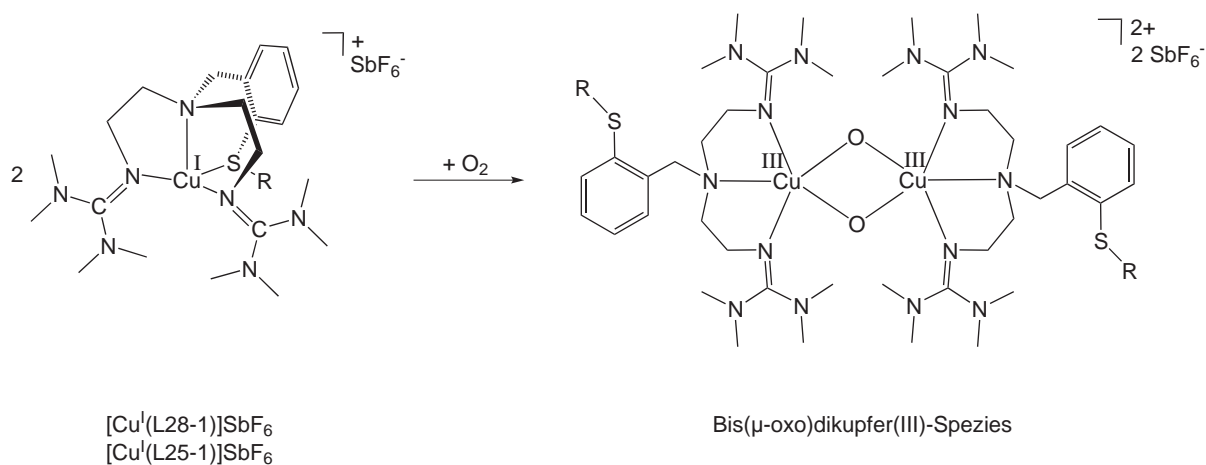


Abb. 5.6: Reaktion von $[\text{Cu}(\mathbf{L28-1})](\text{SbF}_6)$ und $[\text{Cu}(\mathbf{L25-1})](\text{SbF}_6)$ mit Disauerstoff zu der vermuteten $\text{Bis}(\mu\text{-oxo})\text{dikupfer(III)-Spezies}$.

einen C3-Baustein mit dem restlichen 'tridentaten' $(N_{\text{Gua}})_2N_{\text{Amin}}$ -Guanidinsystem verbunden ist, aus sterischen Gründen nicht in der Lage zu sein, an das Cu^{II} -Atom einer Peroxidkupfer(II)-Spezies zu binden. Diese Annahme wird durch die beiden Kupfer(II)-Komplexe **C36** und **C37** gestützt, die sehr lange Cu-S-Bindungen von 2.766(1) und 2.800(1) Å aufweisen (vgl. Kap. 5.2). Die Substitution der RPhCH_2 -Gruppe durch sterisch weniger anspruchsvolle aliphatische Reste wie z.B. die $\text{RS}(\text{CH}_2)_2$ - oder RSCH_2 -Einheit könnte einen Ansatzpunkt liefern, um die Koordination des Thioethers zu begünstigen.

Kapitel 6

Kupferkomplexe mit

Disulfid- und Thiolat-Guanidinliganden

Die Synthese von Disulfid- bzw. Thiolat-Kupferkomplexen erfolgte ausgehend von den Disulfid-Guanidinliganden **L22-1** und **L22-2** ($(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2$), sowie den zweizähligen Guanidinliganden **L6-1** und **L6-2** ($\text{Gua}_{ph}\text{SCPh}_3$). Die Angabe einer allgemeinen Syntheseroute für die Darstellung der Disulfid- bzw. Thiolat-Kupferkomplexe ist wie im Fall der Thioether-Kupferkomplexe (Kap. 4 und 5) nicht möglich. Spezielle synthetische Aspekte einzelner Komplexe werden im jeweiligen Kapitel behandelt. Die Umsetzung der Disulfid-

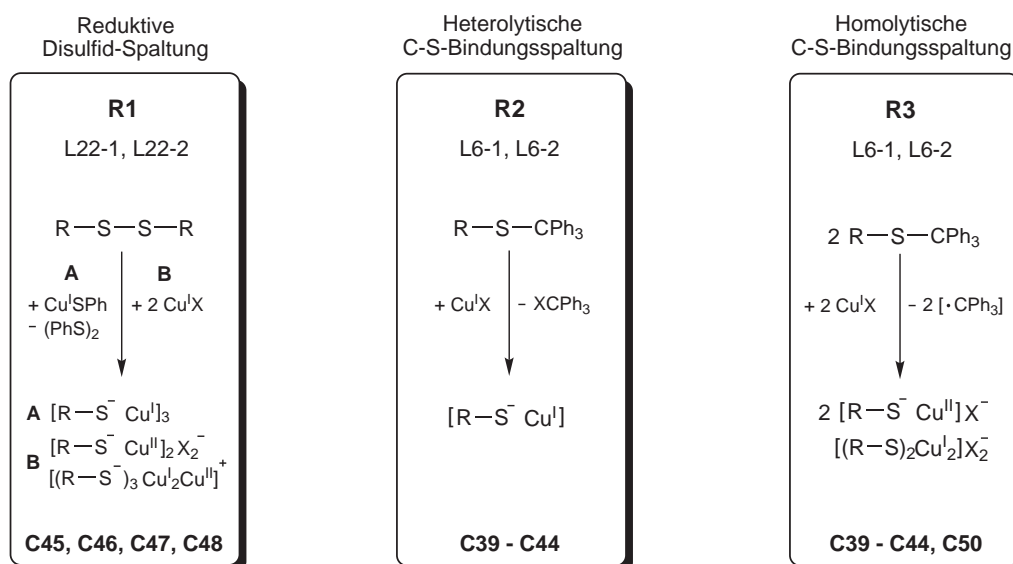
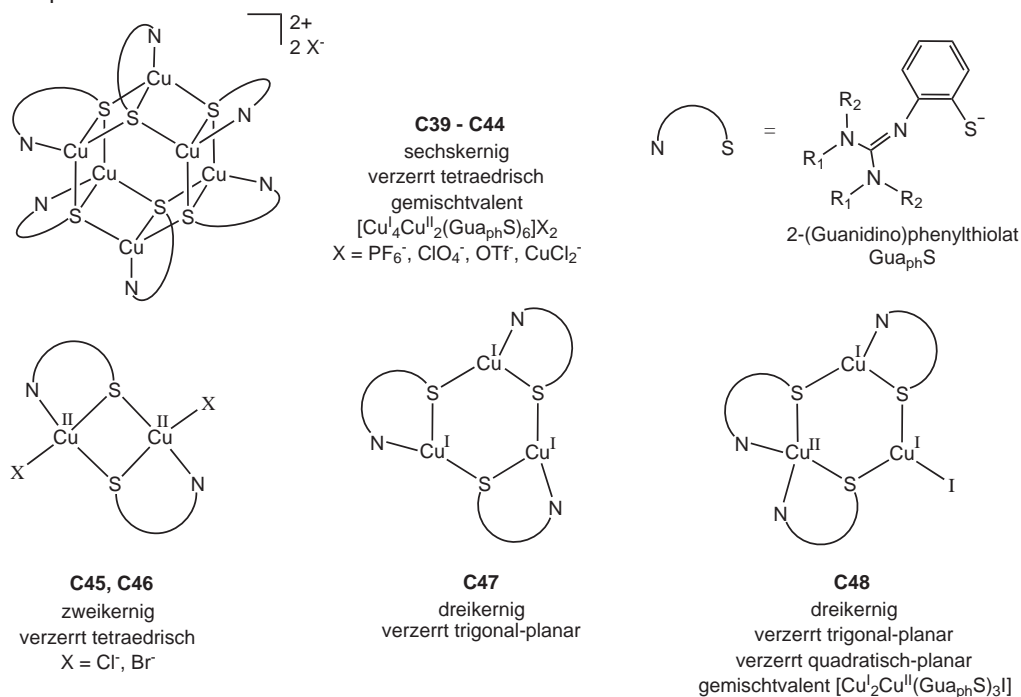


Abb. 6.1: Mögliche Reaktionswege für die Bildung der charakterisierten Thiolat- und Disulfid-Komplexe in Abbildung 6.2.

und Thioether-Guanidinliganden mit verschiedenen Kupfersalzen führte in einer Reihe unerwarteter Reaktionen zur Bildung von zahlreichen neuartigen Disulfid- bzw. Thiolat-Kupferkomplexen. Die Spaltung der Disulfid-Liganden sowie der $\text{Ph}_3\text{S-C}$ -Bindung der Trityl-Thioether-Liganden konnte dabei als geeignete Synthesestrategie für Thiolat-Kupferkomplexe etabliert werden. Abbildung 6.1 zeigt in einer allgemeinen schematischen Übersicht die vermuteten Reaktionswege für die Bildung der Thiolat- und Disulfid-Komplexe, die in Abbildung 6.2 aufgeführt sind (siehe auch Kap. 6.6). Dabei zeigten die aromatischen Liganden **L22-1**, **L22-2** sowie **L6-1** und **L6-2** die Fähigkeit, das 2-(Guanidino)benzothiolat ($\text{Gua}_{\text{ph}}\text{S}^-$) zu bilden. Insgesamt gelang es mit dem neuen Thiolat-Liganden $\text{Gua}_{\text{ph}}\text{S}^-$, neben reinen Kupfer(I)-Komplexen auch chemisch und spektroskopisch reizvolle sowie biologisch relevante gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Thiolatkomplexe herzustellen.

Thiolat-Komplexe



Disulfid-Komplexe

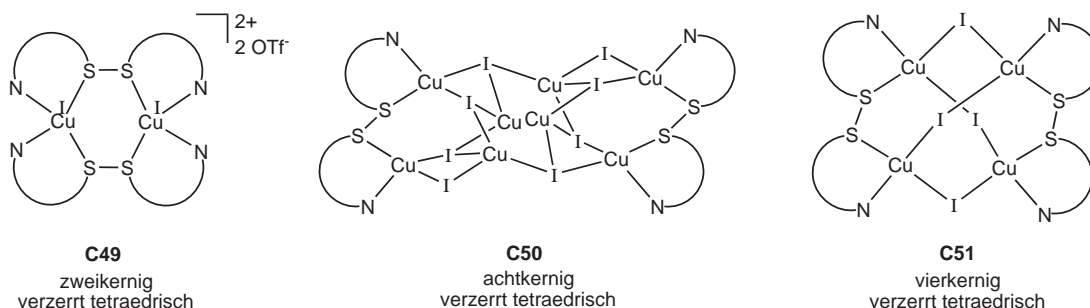


Abb. 6.2: Übersicht der charakterisierten Disulfid- und Thiolat-Kupferkomplexe.

6.1 Ein neuartiger Kupfer-Thiolat-Cluster vom Typ [Cu^I₄Cu^{II}(Gua_{ph}S)₆]₂X₂

6.1.1 Synthetische Aspekte

Im Laufe der Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Trityl- und Disulfid-Guanidinliganden gegenüber verschiedenen Kupfersalzen konnten mehrere Wege für die Synthese des gemischtvalenten Kupfer-Thiolat-Clusters [Cu^I₄Cu^{II}(Gua_{ph}S)₆]₂²⁺ identifiziert werden. Die Umsetzung der Thioether-Guanidinliganden **L6-1** oder **L6-2** mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ (Verhältnis: 1 : 0.5) in Acetonitril führte zu einer schwach rötlichen Lösung, die innerhalb kürzester Zeit die Farbe nach tiefgrün wechselte. Parallel dazu konnte die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden. Die Lösung wurde für eine halbe Stunde am Rückfluss erhitzt. Langsames Abkühlen der dunkel grünen bis schwarzen Lösung führte zu Bildung von farblosen Kristallen. Aus der abgekühlten und filtrierten Lösung kristallisierten nach mehrtägiger Diffusion von Diethylether schwarze Kristalle von [Cu^I₄Cu^{II}(TMG_{ph}S)₆](PF₆)₂·2MeCN (**C39**) bzw. [Cu^I₄Cu^{II}(DMEG_{ph}S)₆](PF₆)₂·4MeCN (**C40**) aus. Mit den Kupfersalzen [Cu(MeCN)₄]X (X = ClO₄⁻, OTf⁻) wurden vergleichbare Reaktionen beobachtet, die zu den Verbindungen **C42** und **C43** führten (vgl. Tab. 6.22). Die nach dem Abkühlen erhaltenen farblosen Kristalle konnten ebenso wie der ausgefallene Niederschlag als das Nebenprodukt N-Trityl-2-(tritylthio)anilin identifiziert werden. Auch die Reaktion der Disulfide **L22-1** und **L22-2** mit CuCl (Verhältnis 1 : 0.5) in MeCN führte nach dem Erhitzen des Reaktionsgemisches für 6h am Rückfluss zur Bildung von schwarzen Lösungen. Langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Reaktionslösung von **L22-2** mit CuCl führte zur Bildung von schwarzen Kristallen der gemischtvalenten Verbindung [Cu^I₄Cu^{II}(Gua_{ph}S)₆](CuCl₂)₂·2MeCN (**C44**). Die Umsetzung von CuX (X = Br⁻, Cl⁻) mit den Liganden **L6-1** oder **L6-2** in MeCN ergab blau/grüne Lösungen, aus denen dunkelgrüne Feststoffe isoliert werden konnten. Spektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Feststoffe zeigten eindeutig charakteristische Signaturen der gemischtvalenten

Tabelle 6.22: Dargestellte [Cu^I₄Cu^{II}(Gua_{ph}S)₆]₂X₂-Komplexe ausgehend von den Liganden **L6-1**, **L6-2**, **L22-1** und **L22-2**.

Komplex		Kristallsystem, Raumgruppe
[Cu ^I ₄ Cu ^{II} ₂ (TMG _{ph} S) ₆](PF ₆) ₂ ·2MeCN	C39	hexagonal, R $\bar{3}c$
[Cu ^I ₄ Cu ^{II} ₂ (DMEG _{ph} S) ₆](PF ₆) ₂ ·4MeCN	C40	triklin, P $\bar{1}$
[Cu ^I ₄ Cu ^{II} ₂ (TMG _{ph} S) ₆](OTf) ₂ ·2Me ₄ NOTf	C41	triklin, P $\bar{1}$
[Cu ^I ₄ Cu ^{II} ₂ (DMEG _{ph} S) ₆](OTf) ₂ ·8MeCN	C42	monoklin, C2/c
[Cu ^I ₄ Cu ^{II} ₂ (TMG _{ph} S) ₆](ClO ₄) ₂ ·2MeCN	C43	monoklin, P2 ₁ /n
[Cu ^I ₄ Cu ^{II} ₂ (DMEG _{ph} S) ₆](CuCl ₂) ₂ ·2MeCN	C44	triklin, P $\bar{1}$

Sechskerner $[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$. Als Gegenionen liegen vermutlich $[\text{CuX}_2]^-$ -Anionen vor.

Überlegungen zu möglichen Reaktionsmechanismen, die zu einer partiellen Oxidation der eingesetzten Kupfer(I)-Ionen führen, werden im Kapitel 6.6 vorgestellt.

6.1.2 Beschreibung der Kristallstrukturen

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen ergaben für alle Kupfer-Thiolat-Cluster des Typs $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]\text{X}_2$ (Tab. 6.22) die gleiche Molekülstruktur mit ähnlichen Bindungsparametern sowie einer mittleren Oxidationsstufe der Kupferionen von $+1\frac{1}{3}$. Das Grundgerüst der Moleküle bilden sechs 2-(Guanidino)benzothiolat-Liganden ($\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$) sowie sechs Kupferatome, die den kationischen $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ -Kern bilden. Dabei koordinieren die N_{Gua} -Donorfunktionen jeweils an ein Kupferatom, während die Thiolat-Schwefelatome – unter Ausbildung einer μ_3 -Schwefelbrücke – an drei Kupferatome binden. Abbildung 6.3 zeigt die Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Cu}_6(\text{TMG}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ der Verbindung **C39**. In den Tabellen 6.23 und 6.24 sind die wichtigsten Strukturparameter der Komplexe **C39** bis **C44** zusammengefasst. Das charakteristische Strukturmerkmal der Komplexe – der $[\text{Cu}_6(\text{RS}_6)]^{2+}$ -Kern – besteht aus sechs thiolat-verbrückten zweikernigen Cu_2S_2 -Einheiten. Interessanterweise hat die $\text{Cu}_6(\text{RS})_6$ -Einheit seine strukturellen Vorbilder in den Metall-Schwefel-Gerüsten der sechskernigen Sulfid-Komplexe des Eisens mit

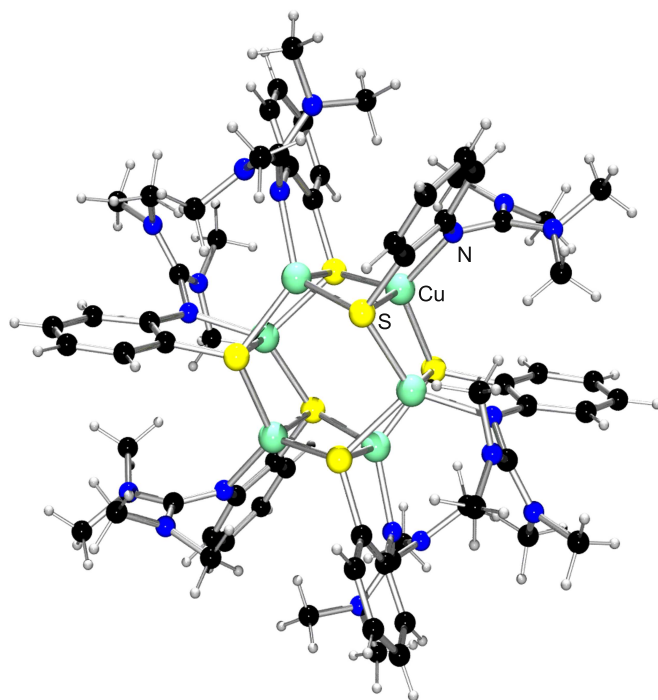


Abbildung 6.3: Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Cu}_6(\text{TMG}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ (aus **C39**).

Tabelle 6.23: Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände (Mittelwerte in [Å]) der Komplexe **C39** bis **C44**.

Komplex	Cu-S ^a /Cu-S ^b	Cu-N	Cu...Cu	C=N	ρ
C39	2.310(4)/2.451(5) ^c	2.001(1) ^c	2.598(1) ^c	1.388(2)	0.953
C40	2.284/2.440	2.023	2.577	1.338	0.974
C41	2.292/2.428	2.008	2.612	1.340	0.993
C42	2.296/2.440	2.008	2.577	1.335	0.993
C43	2.289/2.446	2.001	2.588	1.342	0.991
C44	2.286/2.441	2.011	2.568	1.311	0.971

^a Mittelwerte der Cu-S-Bindungslängen in den hexagonalen Cu₃S₃-Basisflächen. ^b Mittelwerte der Cu-S-Bindungslänge zwischen zwei hexagonalen Cu₃S₃-Basisflächen. ^c Kein Mittelwert.

Tabelle 6.24: Ausgewählte Bindungswinkel (Mittelwerte in [°]) der Komplexe **C39** bis **C44**.

Komplex	S-Cu-S ^a	Cu-S-Cu ^a	S-Cu-S	Cu-S-Cu	N-Cu-S ^b
C39	112.63	56.72	94.70(1) ^c	109.89(2) ^c	87.73 ^c
C40	113.32	65.88	94.02	108.90	87.27
C41	112.33	67.15	97.40	107.75	88.76
C42	113.46	65.76	94.08	108.71	86.96
C43	113.37	66.20	97.08	108.23	88.08
C44	113.55	65.73	94.32	108.86	87.23

^a Winkel innerhalb einer Cu₂S₂-Einheit. ^b N- und S-Donorgruppe befinden sich am gleichen Liganden. ^c kein Mittelwert.

der Zusammensetzung [Fe₆S₆X₆]^{3-/2-} (X = Cl, Br, I), für die die Bezeichnung Prisman-Cluster geprägt wurde.[148] Der Aufbau der [Cu₆(RS)₆]²⁺-Einheiten lässt zwei alternative Strukturbeschreibungen zu. Im ersten Fall betrachtet man die sechs Kupferatome auf den Ecken eines Defektkubans mit zwei unbesetzten gegenüberliegenden Würfecken (Struktur **A**, Abb. 6.4). Die sechs Würfelflächen werden von den μ_3 -Schwefelatomen überkappt, die die Ecken eines verzerrten Oktaeders besetzen (Struktur **B**, Abb. 6.4). Alternativ kann der Aufbau der [Cu₆(RS)₆]²⁺-Einheiten aus einem hexagonalen Prisma abgeleitet werden, in dem die Kupfer- und Schwefelatome alternierend die Ecken der beiden sesselförmigen Cu₃S₃-Basisflächen einnehmen (Struktur **C**, Abb. 6.4). Die Kupferatome der Cu₃S₃-Einheiten bilden dabei ein gleichseitiges Dreieck mit Kupferabständen von 3.757 Å und Cu-Cu-Cu-Winkeln von 60°. Die mittleren Cu-S-Cu- und S-Cu-S-Bindungswinkeln liegen bei 109.0 und 94.0°. Die Koordinationsgeometrie der Kupferatome kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden (S₃N-Donorsatz). Die mittleren Diederwinkel – definiert durch die N-Cu-S- und S-Cu-S-Ebenen – liegen einheitlich zwischen 77.7° in **C42/C39**

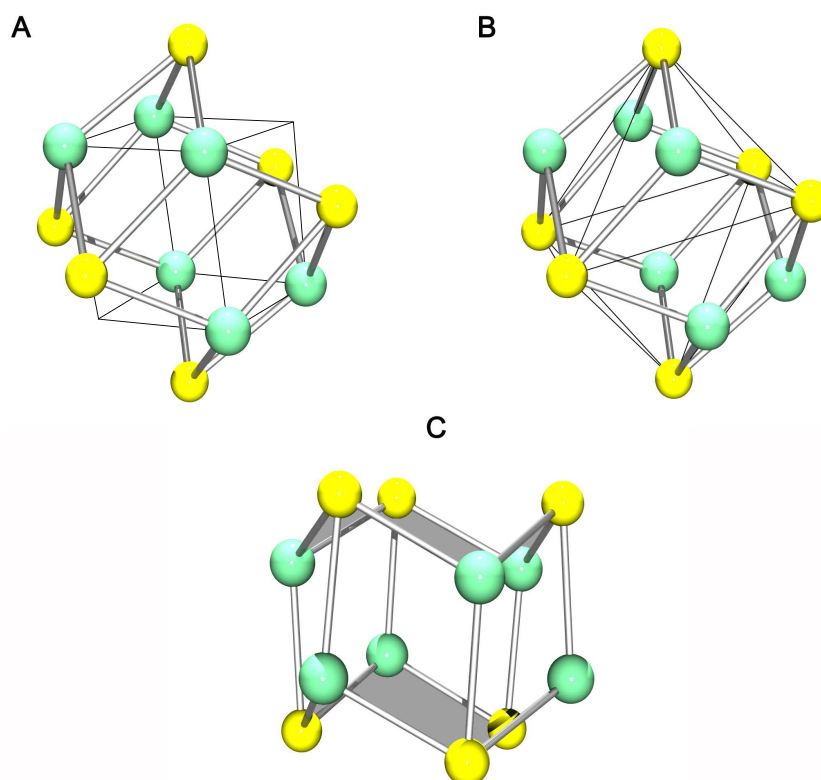


Abb. 6.4. Defekt kubische Anordnung der Cu-Atome (**A**) sowie verzerrt oktaedrische Anordnung der μ_3 -S-Atome (**B**) der $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ -Einheit. Vom hexagonalen Prisma abgeleiteter Aufbau mit zwei sesselförmigen Cu_3S_3 -Basisflächen (**C**) (aus **C39**).

und 78.5° in **C41** (**C40**: 77.2° , **C44**: 77.8°) und weichen um ca. 12° von dem idealtypischen Wert (90°) ab. Einzelwerte für die Diederwinkel können dabei zwischen 70.0 und 88.7° variieren. Die durchschnittlichen Tetraederwinkel liegen für alle Komplexe bei 109.6° und damit fast in Übereinstimmung mit dem idealtypischen Wert (109.5°). Die rautenförmigen Cu_2S_2 -Einheiten besitzen zwei längere ($2.428(3)$ - $2.451(5)$ Å) und zwei kürzere ($2.284(2)$ - $2.310(4)$ Å) Kanten (Tab. 6.23). Kürzere Cu-S-Bindungen liegen innerhalb der sesselförmigen hexagonalen Cu_3S_3 -Basisflächen, während die längeren Cu-S-Bindungen zwei Basisflächen miteinander verbinden (mittlere Bindungslänge 2.441 Å, Struktur **C**, Abb. 6.4). Die Cu_2S_2 -Einheiten sind mit Werten von 7.3° bis 11.4° (**C39**: 11.1° , **C40**: 11.1° , **C41**: 9° , **C42**: 10.6° , **C43**: 7.8° , **C44**: $10.5^\circ(\text{av})$) leicht gefaltet und weisen relativ kurze Cu-Cu-Abstände zwischen $2.568(2)$ (**C44**) und $2.612(2)$ Å (**C41**) auf, die im Vergleich der einzelnen Komplexe untereinander kaum größere Abweichungen aufweisen. Innerhalb der Cu_2S_2 -Einheiten sind die S-Cu-S-Bindungswinkel sehr spitz und liegen zwischen $56.72(1)$ und $65.15(9)^\circ$. Die Cu-S-Cu-Bindungswinkel sind entsprechend größer und zeigen im Mittelwerte von 113.11° (Tab. 6.24). Weitere Strukturparameter wie die Cu-N- und Cu=N-Bindungslängen zeigen im Vergleich der Komplexe untereinander keine signifikanten Unterschiede und liegen im Durchschnitt bei 2.008 und 1.342 Å. Die ρ -Werte deuten

mit Größen von 0.953 bis 0.993 auf eine sehr gute Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion und bestätigen die guten Donoreigenschaften der N_{Gua} -Donorfunktion.

6.1.3 Struktureller Vergleich mit Literaturverbindungen und dem Cu_A -Zentrum

Gemischtvalente zwei- oder mehrkernige Kupferkomplexe mit thiolatverbrückten Cu_2S_2 -Einheiten sind in der Literatur kaum bekannt. So sind insgesamt bis heute nur drei gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Thiolat-Komplexe strukturell charakterisiert worden. Dabei handelt es sich um den zweikernigen gemischtvalenten Komplex $[\text{Cu}_2^{1.5}(\text{L}^{\text{iPrdacoS}})](\text{OTf})$ (Kap. 1.6.2, Struktur **To3**, Abb. 1.8) von Tolman et al., der das einzige signifikante synthetische Modellsystem für das Cu_A -Zentrum darstellt.[47] Daneben synthetisierten Kawamoto et al. kürzlich die achtkernigen gemischtvalenten Komplexe $[\text{Cu}_7^{\text{I}}\text{Cu}_1^{\text{II}}(\text{RS})_8](\text{CuCl}_2)$ (**Kw1**) und $[\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{RS})_8](\text{PF}_6)_2$ (**Kw2**) mit einer mittleren Oxidationsstufe der Kupferionen von $+1\frac{1}{8}$ und $+1\frac{1}{4}$ ($\text{RS} = \text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)$).[149] Es existieren auch zahlreiche mehrkernige gemischtvalente $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Thiolat-Komplexe mit interessanten spektroskopischen Eigenschaften sowie μ^- , μ_3^- und μ_4 -Thiolat-Brücken, jedoch ohne diskrete Cu_2S_2 -Einheiten.[40c, 150]

In Tabelle 6.25 sind die wichtigsten Strukturparameter der Komplexe **To3**, **Kw1** **Kw2** im Vergleich mit den Strukturdaten von Cu_A -Zentren aufgeführt. Der ringförmige Aufbau der $[\text{Cu}_8(\text{RS})_8]^{1+/2+}$ -Einheiten in **Kw1** und **Kw2** kann aus einem oktagonalem Prisma abgeleitet werden. Sie besitzen damit eine weitere Cu_2S_2 -Einheit im Vergleich mit den Komplexen **C39** - **C44**. Einzelne Cu_2S_2 -Einheiten sind stärker gefaltet (**Kw1**: 14.0° , **Kw2**: 17.1° (av)) im Vergleich zu den sechskernig aufgebauten Komplexen (**C39**: 11.1° , **C40**: 11.1° , **C41**: 9° , **C42**: 10.6° , **C43**: 7.8° , **C44**: 10.5° (av)) und weisen relativ kurze Cu-Cu-Abstände von durchschnittlich 2.615 bzw. 2.582 Å auf. Ein Vergleich der weiteren Bindungsparameter zeigt trotz der Ringerweiterung zum achtkernigen System keine größeren Unterschiede der Cu-S- und Cu-N-Bindungslängen sowie der Cu-S-Cu- und S-Cu-S-Bindungswinkel (vgl. Tab. 6.25). Die Kupferionen sind ebenfalls verzerrt tetraedrisch von drei μ_3 -Schwefelatomen sowie einer N-Donorfunktion koordiniert. In Tolmans Modellkomplex sind die Kupferatome trigonal-pyramidal von einem N_2S_2 -Donorsatz koordiniert (Abb. 6.6). Die planare Cu_2S_2 -Einheit zeigt Cu-S-Cu- bzw. S-Cu-S-Bindungswinkel von $80.36(3)$ und $99.64(3)^\circ$ sowie einen deutlich längeren Cu-Cu-Abstand von 2.930(1) Å. Die Cu-S- und Cu-N-Bindungslängen sind mit 2.250(1)/2.292(1) bzw. 2.120(3) Å im Bereich von **Kw1**, **Kw2** sowie der Komplexe **C39** - **C44**. Beim Vergleich der synthetischen Modellkomplexe mit dem Cu_A -Zentrum ergibt sich folgendes Bild: (i) das Cu_A -Zentrum besitzt einen gemischtvalenten $[\text{Cu}^{+1.5}-\text{Cu}^{+1.5}]$ -Zustand mit zwei unsymmetrisch koordinierten Kupferatomen. Ein Kupferatom ist von einem $(\text{S}_{\text{Cys}})_2\text{N}_{\text{His}}\text{S}_{\text{Met}}$ -Donorsatz verzerrt tetraedrisch koordiniert, während das zweite eine trigonal-planare Koordinations-

Tabelle 6.25: Ausgewählte Abstände und Winkel ($[\text{Å}]$ bzw. $[\text{°}]$) in den Komplexen **To3**, **Kw1**, **Kw2**, **C39**, **C44** und in Cu_A -Zentren.[151]

Komplex/ Cu_A	Cu-S	Cu-N	Cu...Cu	Cu-S-Cu	S-Cu-S
$[\text{Cu}_2^{1.5}(\text{Li}^{\text{iPrdacoS}})]^+$	2.250(1)/2.292(1)	2.120(3)	2.930(1)	80.36(3)	99.64(3)
$[\text{Cu}_7^{\text{I}}\text{Cu}_1^{\text{II}}(\text{RS})_8]^+$	2.328 ^b /2.432 ^c	2.057 ^a	2.615 ^a	66.23 ^a	112.48 ^a
$[\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{RS})_8]^{2+}$	2.307 ^b /2.413 ^c	2.051 ^a	2.582 ^a	66.12 ^a	112.60 ^a
C39	2.295 ^b /2.451 ^c	2.001(1)	2.598(3)	66.56 ^a	112.63 ^a
C44	2.286 ^b /2.441 ^c	2.011(7)	2.568 ^a	65.73 ^a	113.55 ^a
<hr/>					
Cu_A (I+I)					
X-RAY	2.26-2.31/2.47 ^d	1.98-2.07	2.47	65	111-119
EXAFS	2.31-2.38	1.95-1.97	2.51-2.52	65	115
Cu_A (I+II)					
X-RAY	2.17-2.40/2.39-2.72 ^d	1.85-2.11	2.20-2.58	65	111-119
EXAFS	2.29-2.33	1.95-2.03	2.43-2.46	65	115

^a Mittelwerte. ^b Mittelwerte der Cu-S-Bindungslängen in den oktagonalen/hexagonalen $\text{Cu}_4\text{S}_4/\text{Cu}_3\text{S}_3$ -Basisflächen. ^c Mittelwerte der Cu-S-Bindungslänge zwischen zwei oktagonalen/hexagonalen $\text{Cu}_4\text{S}_4/\text{Cu}_3\text{S}_3$ -Basisflächen. ^d Cu-S_{Met}

geometrie besitzt ($(\text{S}_{\text{Cys}})_2\text{N}_{\text{His}}$ -Donorsatz) (Struktur rechts, Abb. 6.5). (ii) Die Cu_2S_2 -Einheit ist planar mit spitzen Cu-S-Cu- (ca. 65°) und dementsprechend größeren S-Cu-S-Bindungswinkeln ($111 - 119^\circ$), die keine signifikanten Veränderungen beim Übergang in den reduzierten $[\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}]$ -Zustand zeigen. (iii) Die Cu-Cu-Bindung ist sehr kurz und liegt – je nach Untersuchungsmethode – zwischen 2.2 - 2.6 Å. Tolmans Modellkomplex spiegelt den Oxidationszustand sowie den zweikernigen planaren Aufbau des Cu_A -Zentrums gut wieder. Jedoch zeigen die Abweichungen der Cu-S-Cu- und S-Cu-S-Bindungswinkel, verbunden mit dem deutlich längeren Cu-Cu-Abstand von 2.930(1) Å, sowie die trigonal-pyramidale Koordinationsgeometrie der Kupferatome auch starke Abweichungen von weiteren wichtigen strukturellen Merkmalen des Cu_A -Zentrums. Die schwächer gebundenen R_3N -Donorgruppen des Diazacyclooctan-Liganden stellen eine weitere Diskrepanz zum Cu_A -Zentrum dar, in dem stärker gebundene C=N-Imin-Donorfunktionen der Histidinreste als N-Donorgruppe fungieren.[151] Die Cu_2S_2 -Einheiten der gemischtvalenten Komplexe **C39** - **C44** mit der verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie der beiden Kupferatome (NS_3 -Donorsatz), den spitzen Cu-S-Cu- sowie aufgeweiteten S-Cu-S-Bindungswinkeln zeigen dagegen eine sehr gute strukturelle Übereinstimmung mit dem Kernaufbau des Cu_A -Zentrums (Abb. 6.5, Tab. 6.25). So sind vor allem die wesentlich kürzeren Cu-Cu-Abstände (2.568(2) - 2.612(2) Å) – die kürzer ausfallen als die Summe der Kupfer van der Waals-Radien (2.82 Å[120]) – ein deutlicher Hinweis auf mögliche Cu-Cu-Wechselwirkungen, die in Tolmans Modellkomplex nicht vorliegen.

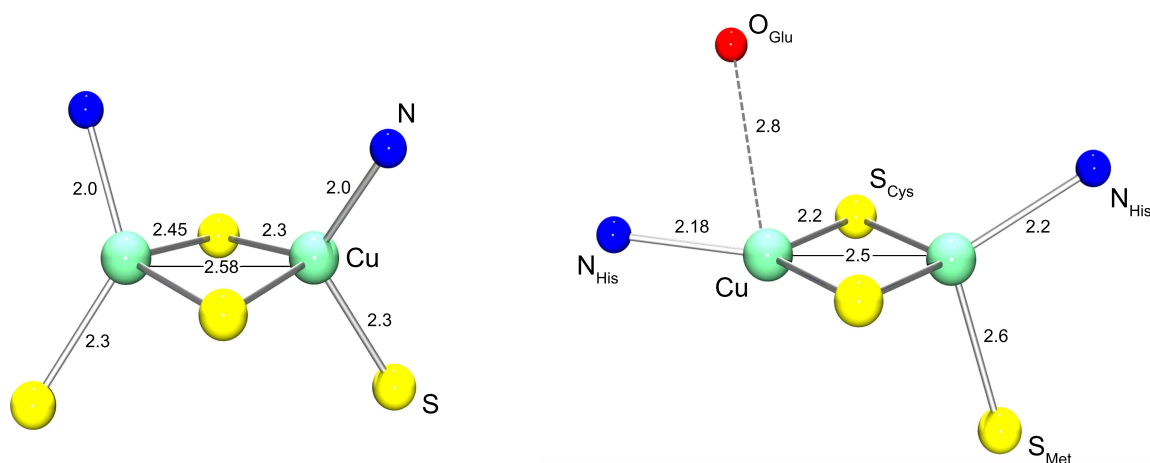


Abb. 6.5. Ausschnitt einer Cu_2S_2 -Einheit aus **C39** (links). Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Cu_A -Zentrums aus *Paracoccus denitrificans* (rechts) (Bindungslängen in Å).

Auch die Koordinationsumgebung der Kupferionen mit drei Thiolat- sowie einer $\text{N}=\text{C}$ -Imin-Donorfunktion (NS_3 -Donorsatz) zeigt eine größere Nähe zum Cu_A -Zentrum. Leichte Abweichungen der Cu_2S_2 -Einheiten von der Planarität, der erniedrigte Oxidationszustand der Kupferionen auf $+1\frac{1}{3}$ sowie der insgesamt mehrkernige Aufbau der gemischtvalenten $\text{Cu}_6(\text{RS})_6$ -Komplexe zeigen jedoch auch die Schwächen dieser Modellkomplexe.

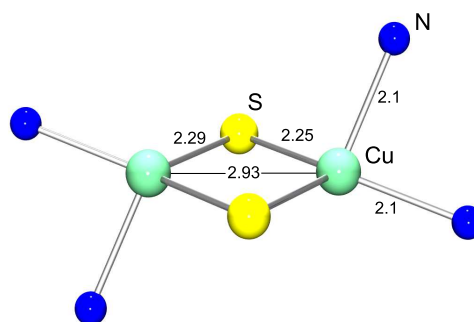


Abb. 6.6: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **To3**.

Die Cu_2S_2 -Einheiten der Komplexe von Kawamoto et al. spiegeln in ihrem Aufbau ebenfalls die strukturellen Merkmale der Cu_A -Zentren wider. Jedoch sind die Einheiten etwas stärker gefaltet und die mittlere Oxidationsstufe der Kupferionen ($+1\frac{1}{4}$ im Fall von **Kw2**) sind weiter von den Zielvorgaben entfernt im Vergleich zu den Komplexen **C39** - **C44**.

In der Literatur existiert neben den strukturverwandten gemischtvalenten Verbindungen von Kawamoto et al. eine Reihe neutraler sechskernig aufgebauter Komplexe der Form $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{L}^{\text{SCN}})_3]_2$ mit einer oktaedrischen Anordnung der Cu^{I} -Atome.[152] Die L^{SCN} -Liganden besitzen ausnahmslos nur ein Kohlenstoff-Atom zwischen der koordinierenden N- und S(Thiolat)-Donorfunktion (S-C-N-Donorsatz). Die $\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Sechsringe (Cu-Cu-Abstand: 3.67 - 3.95 Å) besitzen immer eine Sesselform, jedoch existiert zwischen den Cu_3S_3 -Ebenen – im Unterschied zu den gemischtvalenten sechskernigen Systemen **C39** - **C44** – keinerlei Cu-S-Wechselwirkung (Cu...S-Abstände: 2.84 - 3.3 Å). Dabeneben synthetisierten kürzlich Safin et al. die Verbindung $[\{\text{Cu}_6^{\text{I}}(\text{H}_2\text{L}^1)_6\}\{\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{H}_2\text{L}^1)_3\}\cdot 4\text{Me}_2\text{CO}]$

mit dem Liganden $^-S-C(NH_2)=N-P(R)_2=S$ ($R = O^iPr$), der über eine Thiolat- und Thiophosphan($P=S$)-Donorgruppe verfügt.[153] Die Kupferatome sind tetraedrisch von einem S_4 -Donorsatz koordiniert. Interessanterweise kristallisiert der Komplex $[Cu_3^I(H_2L^1)_3]$ neben dem eigenen Dimerisierungsprodukt $[Cu_3^I(H_2L^1)_3]_2$ aus. Der sechskernige Komplex zeigt einen Aufbau vergleichbar mit den gemischtvalenten Systemen: die sechsgliedrigen Cu_3S_3 -Einheiten besitzen eine Sesselstruktur mit mittleren Cu-Cu-Abständen von 3.990 und Cu-S-Bindungslängen von 2.220 Å (Cu-Cu-Cu-Winkel: 60.0° (av)). Die mittlere Cu-S-Bindungslänge zwischen den Cu_3S_3 -Ebenen liegt bei 2.494 Å. Die Cu_2S_2 -Rauten weisen größere Faltungswinkel (17.1° (av)) auf und besitzen deutlich längere Cu-Cu-Abstände, die im Bereich von 2.789 bis 2.909 Å variieren.

6.1.4 Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

Für spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen wurde stellvertretend für alle sechskernigen gemischtvalenten Komplexe die Verbindung **C39** ausgewählt. Der Komplex konnte aufgrund der guten Kristallisationseigenschaften mit einem hohen Reinheitsgrad sowie in hervorragenden Ausbeuten (85 %) dargestellt werden. Für weitere Untersuchungen war zunächst von entscheidender Bedeutung, ob das gemischtvalente $[Cu_6(RS)_6]^{2+}$ -Komplekkation auch in Lösung stabil vorliegt. Die Tatsache, dass sich die Komplexe in Acetonitril umkristallisieren ließen, war ein erstes Anzeichen für diese Vermutung. ESI-MS-Messungen untermauerten den Befund. ESI-MS-Spektren von **C39** und **C43** in Acetonitril zeigen einen Massenpeak bei $m/z = 1858.3$ (**C39**) bzw. 1813.1 (**C43**). Durch Vergleich von experimentellen und berechneten Isotopenmuster konnten die Spezies $\{[Cu_6((TMG_{ph}S)_6-H^+)]X\}^+$ ($X = PF_6^-, ClO_4^-$) identifiziert werden. Aus weiteren ESI-MS/MS-Untersuchungen konnten zahlreiche Fragmente als Zerfallsprodukte der Vorläuferpeaks bei $m/z = 1858.3$ bzw. 1811.1 identifiziert werden. 1H -NMR-Messungen von **C39** zeigten scharfe Protonensignale, die nur für ein stabiles diamagnetisches $[Cu_6(RS)_6]^{2+}$ -Komplekkation zu erwarten waren. Suszeptibilitätsmessungen (3 - 300 K, $B = 1.0$ T) von **C39** und **C43** bestätigten ebenfalls das in Lösung beobachtete Verhalten und deuten auf einen diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) des $[Cu_6(RS)_6]^{2+}$ -Komplekkations. Cyclovoltammetrische Messungen wurden bei Raumtemperatur, coulometrische Untersuchungen bei $-25^\circ C$ unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in Dichlormethan durchgeführt ($c_{Komplex}$: 0.001 mol/l, $c_{Leitsalz}$: 0.2 mol/l, interner Standard: Fc). Das Cyclovoltammogramm sowie das Square-Wave-Voltammogramm von **C39** zeigen eine reversible $[Cu_6(RS)_6]^{2+} \rightarrow [Cu_6(RS)_6]^{3+}$ -Oxidation bei $E_{1/2}^{ox} = +0.696$ V vs. NHE ($\Delta E = 76$ mV, $i_{pa}/i_{pc} \sim 1$) sowie eine reversible $[Cu_6(RS)_6]^{2+} \rightarrow [Cu_6(RS)_6]^+$ -Reduktion bei $E_{1/2}^{red} = -0.252$ V vs. NHE ($\Delta E = 76$ mV, $i_{pa}/i_{pc} \sim 1$) (Abb. 6.7). Coulometrische Untersuchungen konnten Ein-Elektronen-Oxidationen bzw. Ein-Elektronen-Reduktionen zu den Spezies $[Cu_6(RS)_6]^{3+}$ (mittlere Oxidationsstufe $+1\frac{1}{2}$) (**C39^{ox}**) bzw. $[Cu_6(RS)_6]^+$ (mittlere

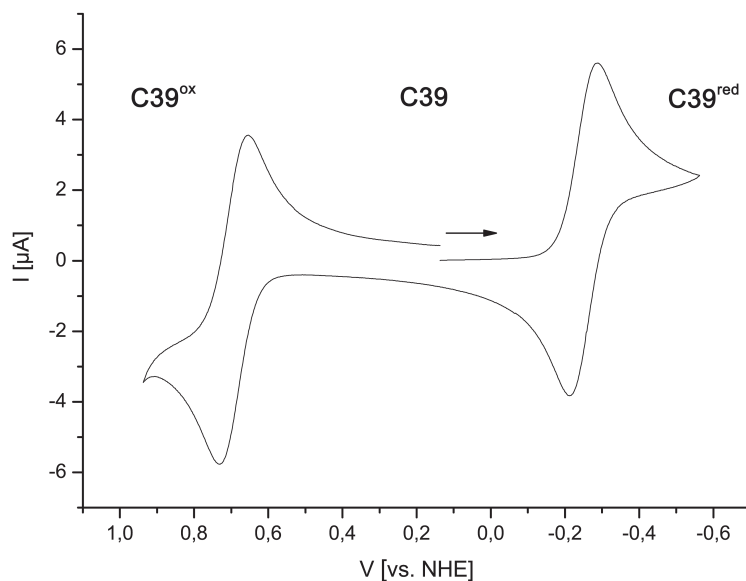


Abb. 6.7: Cyclovoltammogramm von **C39** in Dichlormethan bei Raumtemperatur ($v_s = 100$ mV/s).

Oxidationsstufe $+1\frac{1}{6}$) (**C39^{red}**) eindeutig bestimmen. Die parallel durchgeführte Spektroelektrochemie in einer Otle-Zelle erlaubte die Aufnahme von UV/Vis/NIR-Spektren von **C39^{ox}** und **C39^{red}** (Abb. 6.8). Die gemischtvalente Spezies $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ besitzt eine charakteristische intensive $\text{Cu}(\psi) \rightarrow \text{Cu}(\psi^*)$ Bande bei 1117 nm ($\epsilon = 80500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 916 nm ($\epsilon = 22800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die vermutlich zu einem separaten CT-Übergang gehört. Daneben liegen drei $\text{S}(\sigma/\pi) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge bei 642, 534 sowie 417 nm vor ($\epsilon = 6900, 5290, 13600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Spezies $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{3+}$ zeigt einen schwächeren $\text{Cu}(\psi) \rightarrow \text{Cu}(\psi^*)$ -Übergang bei 1144 nm ($\epsilon = 51400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ebenfalls eine Schulter bei 916 nm ($\epsilon = 15000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie drei $\text{S}(\sigma/\pi) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge bei 647, 539 sowie 425 nm ($\epsilon = 4600, 4100, 9300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im reduziertem Zustand ($[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^+$) liegt eine Intervallenzbande (IV(Intervallenz)CT-Bande) bei 1326 nm ($\epsilon = 15100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 862 nm ($\epsilon = 2200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vor. Die metallzentrierte Oxidation und Reduktion von **C39** konnte ebenfalls mittels EPR-Messungen an Proben von **C39^{ox}** und **C39^{red}** bestätigt werden (Abb. 6.9). Während die diamagnetische Ausgangsverbindung **C39** ($S = 0$) kein EPR-Signal liefert, war von der oxidierten $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}_3^{\text{II}}]^{3+}$ - und reduzierten $[\text{Cu}_5^{\text{I}}\text{Cu}_1^{\text{II}}]^+$ -Spezies aufgrund eines ungepaarten Spinzustandes ($S = \frac{1}{2}$) eine EPR-Aktivität zu erwarten. Das EPR-Spektrum von **C39^{ox}** zeigt ein axiales Signal mit $g_{\perp} = 2.06$ und $g_{\parallel} = 1.98$ ($g_x = g_y > g_z$). Aus dem Verhältnis der g -Werte kommen eine verzerrt quadratisch-planare, verzerrt trigonal-pyramidale oder verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie der Kupferionen in Frage.[135] Das isotrope Spektrum von **C39^{ox}** zeigt einen g_{iso} -Wert von 2.032 ($g_x = g_y = g_z$), der sehr

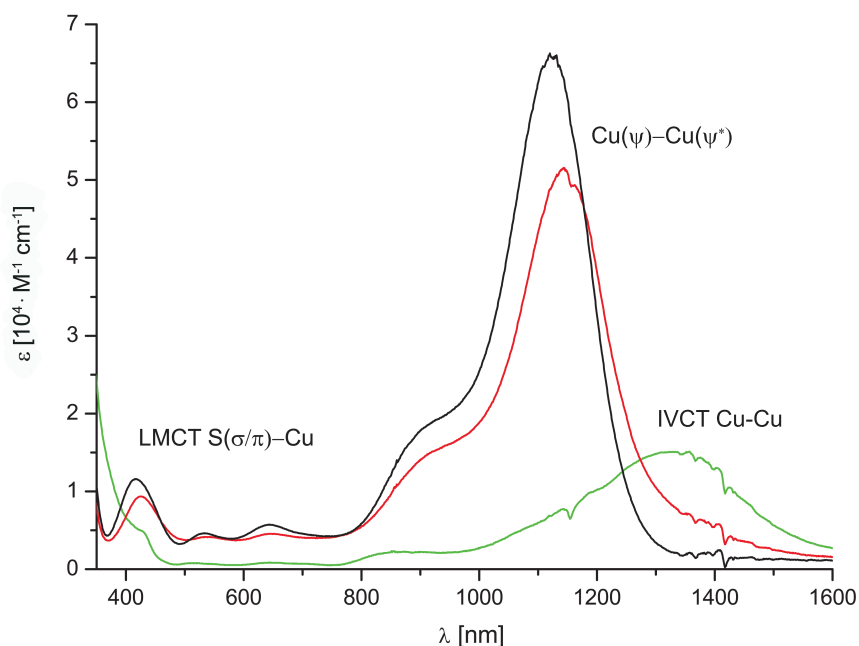


Abb. 6.8: UV/Vis/NIR-Spektren von **C39** (schwarz), **C39^{ox}** (rot) und **C39^{red}** (grün) in Dichlormethan bei -25°C .

gut mit einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie der Kupferionen vereinbar ist. Eine Hyperfeinaufspaltung ist in beiden Fällen aufgrund der Kopplung der Kupferkerne untereinander nicht erkennbar.

In Tabelle 6.26 sind die Ergebnisse der spektroskopischen, elektrochemischen und magnetochemischen Untersuchungen von **C39** mit Daten von **To1**, **Kw1**, **Kw2** und Cu_A -Zentren im Vergleich aufgeführt. Der Komplex **C39** zeigt im Vergleich zu dem Oxidationsprodukt

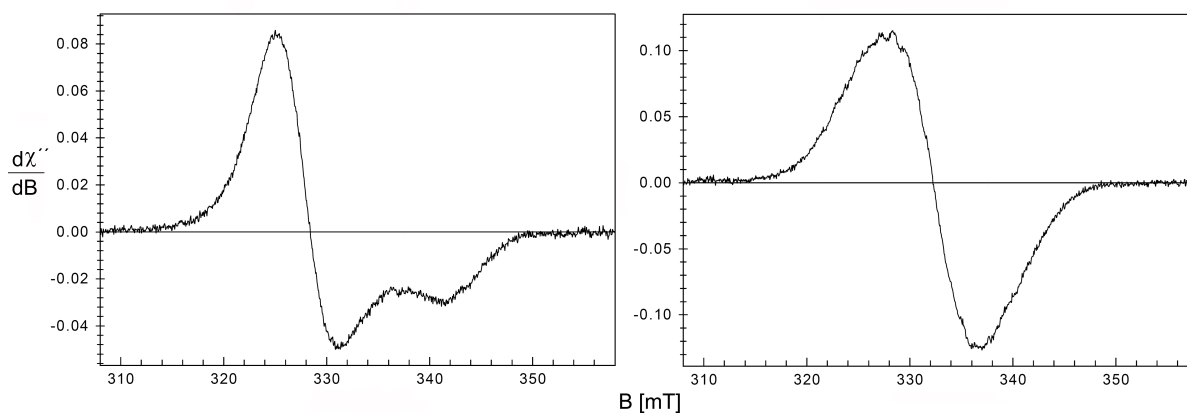


Abb. 6.9: EPR-Spektren von **C39^{ox}** (links) und **C39^{red}** (rechts) in Dichlormethan bei 30 K.

C39^{ox} eine leichte Rotverschiebung aller Absorptionsbanden. Damit ist die elektronische Struktur beider Komplexe miteinander vergleichbar. Das Reduktionsprodukt **C39^{red}** besitzt keinen $\text{Cu}(\psi) \rightarrow \text{Cu}(\psi^*)$ -Übergang, jedoch eine IVCT-Bande bei 1326 nm (vgl. Kap. 6.1.6). In guter Übereinstimmung mit einem deutlich erhöhten Kupfer(I)-Charakter werden $\text{S}(\sigma/\pi) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge nicht beobachtet. Im Vergleich zum Modellkomplex von Tolman (**To1**) zeigen die Absorptionsspektren von **C39** und **C39^{ox}** eine bessere Übereinstimmung mit der spektroskopischen Signatur des Cu_A -Zentrums (Tab. A.28). Die $\text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT-Übergänge sowie der $\text{Cu}(\psi) \rightarrow \text{Cu}(\psi^*)$ -Übergang in **To3** zeichnet – als Folge der strukturellen Abweichungen vom Cu_A -Zentrum (vgl. Kap. 6.2.3) – im Vergleich zu **C39** und **C39^{ox}** eine stärkere Rotverschiebung aus.

Interessanterweise liegen die Oxidationspotentiale E^{ox} von **C39** und **To3** im stark positiven Bereich (ca. 0.6 V) und relativ eng beieinander, was für eine sehr gute Stabilisierung des valenzdelokalisierten Zustandes in beiden Komplexen spricht. Im Vergleich mit dem Reduktionspotential E^{red} von Cu_A -Zentren zeigen **C39** und **To3** Abweichungen um ca. +0.400 V. Einzig die Spezies **C39^{ox}** zeigt mit $E_{1/2}^{\text{red}} = +0.696$ ein positives Reduktionspotential und liegt damit näher an den Zielvorgaben von +0.240 in Cu_A . Erhöhte Reduktionspotentiale (ca. +0.400 V vs. NHE) zeigen zahlreiche synthetische Cu_A -Azurin Systeme[157] sowie Cu_A -Zentren, die mit Guanidin/HCl behandelt wurden ('high potential state').[156] Die Komplexe **Kw1** und **Kw2** zeichnen dagegen negative Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale aus. So wird **Kw1** bereits bei -0.140 V vs. NHE oxidiert und bei -0.550 V vs. NHE in die neutrale Form $[\text{Cu}_8^{\text{I}}(\text{RS}')_8]$ (**Kw3**) ($\text{RS}' = \text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CF}_3)_2)$) reduziert. Der Komplex **Kw3** konnte ebenfalls strukturell charakterisiert werden und besitzt den gleichen Aufbau und vergleichbare Bindungsparameter wie **Kw1** und **Kw2** (Cu-S: 2.342 bzw. 2.415 Å, Cu-Cu = 2.613 Å, Cu-N: = 2.058 Å (av)).[149, 158]).

Die magnetochemischen Eigenschaften von Cu_A -Zentren aus CcO und N_2OR waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.[154, 155] Das EPR-Spektrum zeigt generell ein axiales Signal mit g-Werten von $g_{\perp} = 2.010$ und $g_{\parallel} = 2.195$ sowie – im Fall von CcO – eine nicht ganz aufgelöste Hyperfeinstruktur aus sieben Linien im g_{\parallel} -Bereich. Das axiale EPR-Spektrum von **To3** zeigt vergleichbare g-Werte mit etwas größeren Hyperfeinkonstanten. Das EPR-Spektrum von **C39^{ox}** zeichnet ein axiales Signal mit einem vergleichbaren g_{\perp} -Wert von 2.06 aus. Der g_{\parallel} -Wert von 1.98 ist deutlich kleiner im Einklang mit einer starken Elektronen-Spin Kopplung zu einem Grundzustand mit dem Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$.

Insgesamt zeigen die Absorptionsspektren der Komplexe **C39** und **C39^{ox}** eine bessere Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten von Cu_A -Zentren im Vergleich zum Modellkomplex von Tolman. Die Redoxpotentiale liegen nicht genau im Bereich des Cu_A -Zentrums, dennoch weisen **C39** und **C39^{ox}** mit einer mittleren Oxidationsstufe der Kupferionen von $+1\frac{1}{3}$ und $+1\frac{1}{2}$, einem reversiblen Redoxverhalten – irreversibel im Modellkom-

Tabelle 6.26: Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften der Komplexe **C39**, **C39^{ox}**, **C39^{red}**, **To1**, **Kw1**, **Kw2** mit Cu_A-Zentren aus der CcC und N₂OR.

Komplex	λ (ϵ)[nm]([M ⁻¹ cm ⁻¹])	<i>a</i>	$E_{1/2}^{\text{ox/red}}$ [V vs. NHE]	EPR
C39^f	253 (sh, 2·10 ⁶)	A	$E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.696$	EPR-inaktiv
	417 (13600)	B	$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.252$	
	534 (5290)	B		
	642 (6900)	B		
	916 (sh, 22800)	C		
	1117 (80500)	C		
C39^{oxf}	425 (9300)	B	$E_{1/2}^{\text{red}} = +0.696$	$g_{\perp} = 2.06, g_{\parallel} = 1.98$
	539 (4100)	B	$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.252$	
	647 (4600)	B		
	916 (sh, 15000)	C		
	1144 (51400)	C		
C39^{redf}	862 (sh, 2200)		$E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.252$	$g_{\text{iso}} = 2.03$
	1326 (15100)	D	$E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.696$	
To3	358 (2700)	A	$E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.600^b$	$g_x = 2.010$ $g_y = 2.046, A_y = 36.3 \text{ G}$ $g_z = 2.204, A_z = 39.9 \text{ G}$
	602 (800)	B	$E^{\text{red}} = -0.260^c$	
	786 (sh)	B		
	1466 (1200)	C		
Kw1	1770 (25600)	C	$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.550$ $E_{1/2}^{\text{ox}} = -0.140$	$g_{\text{iso}} = 2.05$
Kw2	1220 (84500)	C	$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.140$ $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.550$	EPR-inaktiv
Cu_A	[N ₂ OR][26c]/[CcO][26b]		[CcO]	[N ₂ OR][154]
	350 (sh)/363 (1200)	A	$E_{1/2}^{\text{red}} = 0.240^d[156]$	$g_x = 2.03, g_y = 2.03$
	481 (5200)/480 (3000)	B		$g_z = 2.18, A_z = 38.3 \text{ G}$
	534 (5300)/ 532 (3000)	B		[CcO][154]
	630 (sh)	B		$g_x = 1.99, g_y = 2.00$
	780 (2900)/ 808 (1600)	C		$g_z = 2.17, A_x = 31.0 \text{ G}$ $g_{\perp} = 2.010, g_{\parallel} = 2.195[155]$ [N ₂ OR][25] ^e $g_x = 2.019, A_x = 27.6 \text{ G}$ $g_y = 2.025, A_y = 21.2 \text{ G}$ $g_z = 2.178, A_z = 38.1 \text{ G}$ [CcO][25] ^e $g_x = 2.000, A_x = 22.7 \text{ G}$ $g_y = 2.030, A_y = 24.5 \text{ G}$ $g_z = 2.180, A_z = 38.0 \text{ G}$

^a **A:** N(σ)→Cu-LMCT, **B:** S(σ/π)→Cu-LMCT, **C:** Cu(ψ)→Cu(ψ^*), **D:** IVCT-Übergang. ^b Wird nur bei Scangeschwindigkeiten $> 1 \text{ Vs}^{-1}$ beobachtet. ^c Irreversible Reduktion. ^d Redoxpotential bei pH = 7. ^e Parameter aus simulierten EPR-Spektren. ^f UV/Vis/NIR-Daten für **C39** bei Raumtemperatur, für **C39^{ox}** und **C39^{red}** bei -25°C.

plex von Tolman – vergleichbare oxidationsspezifische und elektrochemische Eigenschaften wie das Cu_A-Zentrum auf.

6.1.5 DFT-Berechnungen

Um einen Einblick in die elektronische Struktur des gemischtvalenten Komplexkations $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ zu erhalten, wurde eine DFT-Analyse des Systems durchgeführt. Im Vordergrund der Analyse stand die Fragestellung, ob aufgrund der kurzen Cu-Cu-Abstände (im Mittel 2.590 Å) innerhalb der Cu₂S₂-Einheiten direkte Cu-Cu-Wechselwirkungen vorliegen. Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 durchgeführt. Die Startgeometrie für das Komplexkation $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ wurde aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **C44** generiert. Die Geometrie des Komplexkations wurde mit dem B3LYP-Hybridfunktional und dem 6-31g(d)-Basissatz für alle Atome optimiert. In Tabelle 6.27 sind ausgewählte mittlere Bindungslängen und Bindungswinkel der Geometrieoptimierung aufgeführt. Ein Vergleich dieser Daten mit den Werten der Bindungslängen und Bindungswinkel aus der Röntgenstrukturanalyse zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Auffällig ist der kürzere Cu-Cu-Abstand von 2.462 Å (av) in der optimierten Struktur im Vergleich zu der Röntgenstruktur mit durchschnittlich 2.569 Å. In Abbildung 6.10 ist ein Ausschnitt aus dem berechneten MO-Schema mit ausgewählten Molekülorbitalen dargestellt. Das HOMO besteht aus den beiden entarteten Molekülorbitalen MO-436 und 437 und zeigt Cu-S-Cu-Dreizentrenbindungen in den Cu₂S₂-Einheiten. Das LUMO (MO-438) besitzt hauptsächlich Kupfer-Schwefel-Charakter mit einem Abstand von 1.63 eV zum HOMO. Weitere Kupfer-Schwefel-Wechselwirkungen (Cu-S-Zweizentrenbindungen) zeigen die entarteten Molekülorbitale MO-435/434, MO-431/432 sowie MO-430/429. Daneben liegen antibindende Cu-S-Wechselwirkungen zwischen den sesselförmigen Cu₃S₃-Ebenen vor (MO-433). Diese nicht-bindenden Anteile

Tabelle 6.27: Ausgewählte X-Ray- und optimierte DFT-Strukturdaten von $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ der Verbindung **C44** (Mittelwerte in [Å/°]).

$[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$	X-Ray	DFT
Cu-S ^a	2.441	2.405
Cu-S ^b	2.290	2.323
Cu-Cu	2.569	2.462
Cu-N	2.011	2.029
S-Cu-S	113.6	116.9
Cu-S-Cu	65.3	62.5

^a Lange Cu-S-Bindung innerhalb einer Cu₂S₂-Einheit bzw. zwischen zwei Cu₃S₃-Basisflächen. ^b Kurze Cu-S-Bindung innerhalb der Cu₂S₂-Einheiten bzw. in den Cu₃S₃-Basisflächen.

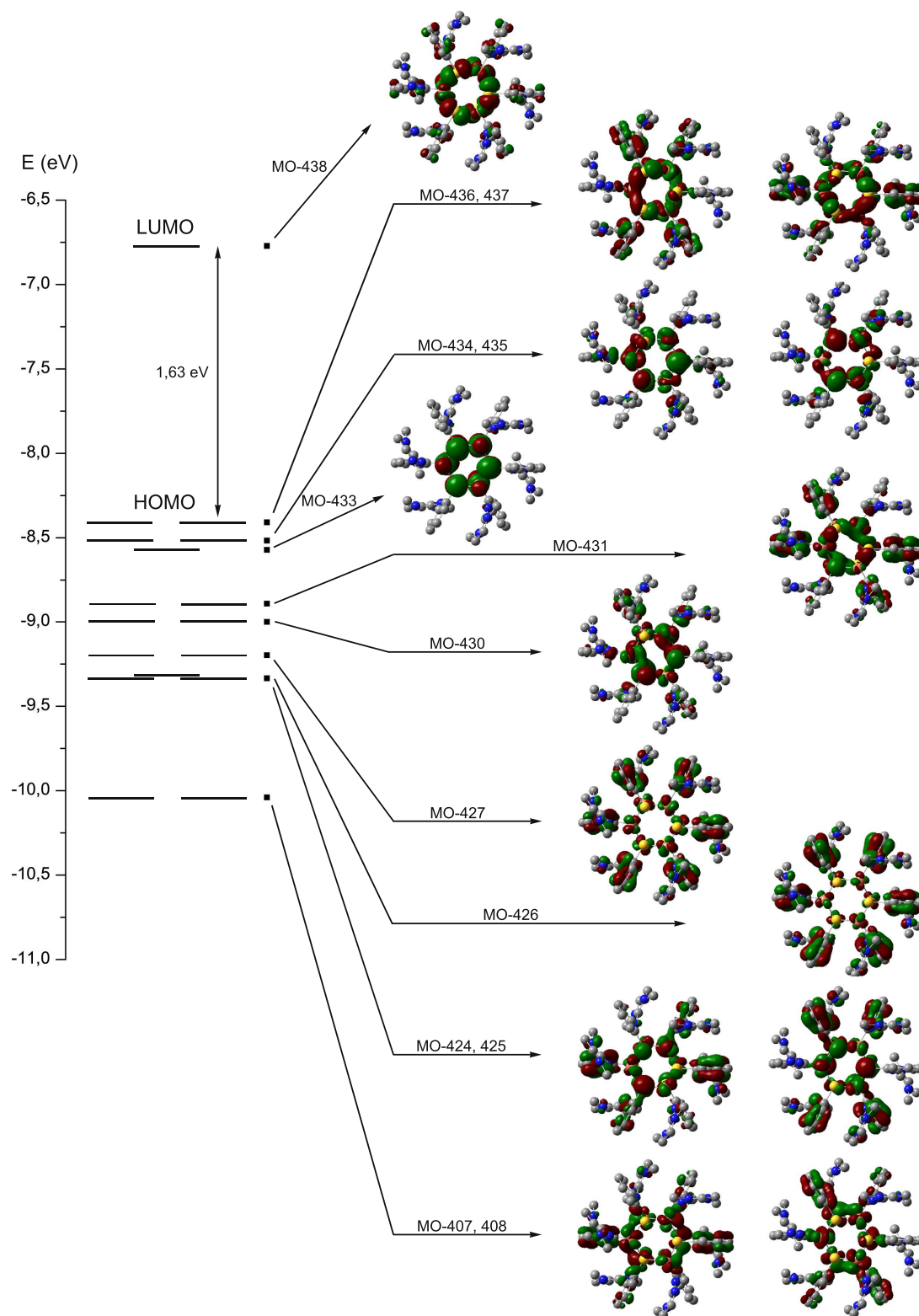


Abb. 6.10: Darstellung ausgewählter Molekülorbitale aus dem berechneten MO-Schema des Komplexkations $[\text{Cu}_4\text{Cu}_2(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ der Verbindung C44. Gelb: S-Atome, rosa: Cu-Atome.

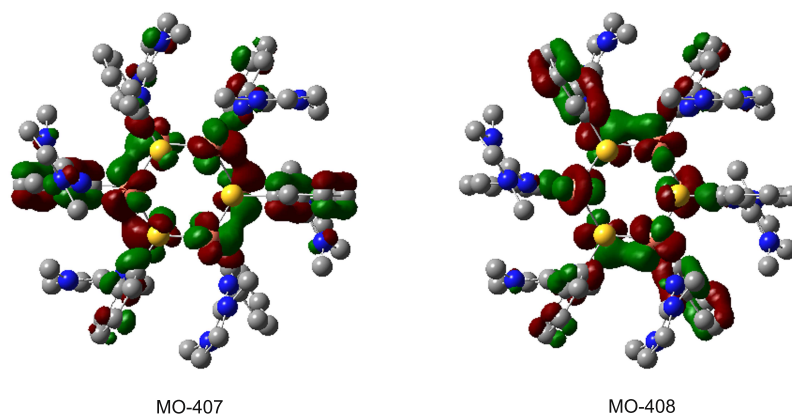


Abb. 6.11: Darstellung der Molekülorbitale MO-407 und 408 mit Cu-Cu-Wechselwirkungen unter Beteiligung von Cu(d)-Orbitalen.

könnten eine mögliche Erklärung für die längeren Cu-S-Bindungen zwischen den sesselförmigen Cu_3S_3 -Basisflächen im Vergleich zu den kurzen Cu-S-Bindungen innerhalb der Cu_3S_3 -Basisflächen darstellen (2.290 vs. 2.441 Å). Wechselwirkungen des aromatischen π -Systems über die Guanidinfunktion der Thiolat-Liganden mit Kupfer d-Orbitalen deuten die entarteten Molekülorbitale MO-428/427, MO-424/425 sowie MO-426 an. Die energetisch tieferliegenden entarteten Molekülorbitale MO-407 und 408 zeigen Cu-Cu-Wechselwirkungen (vgl. Abb. 6.11) unter Beteiligung von Cu(d)-Orbitalen. Die Lage und Überlappung der beteiligten d-Orbitale spricht nicht für eine direkte σ -Cu-Cu-Bindung, sondern besitzt eher den Charakter einer π -Bindung. Eine nennenswerte Beteiligung von Schwefel-Orbitalen an den Molekülorbitalen MO-407 und 408 wird nicht beobachtet. Insgesamt bestätigt die DFT-Analyse zwei wesentliche Punkte: (i) Es liegen starke Cu-S-Cu-Dreizentrenbindungen vor, die den wesentlichen Beitrag zu einer elektronischen Kopplung (bzw. Valenzdelokalisierung) über einen Superaustauschmechanismus beitragen. (ii) Eine direkte σ -Cu-Cu-Bindung konnte nicht identifiziert werden. Jedoch liegen Cu-Cu-Wechselwirkungen mit π -Bindungscharakter vor, die ebenfalls einen Beitrag zu der elektronischen Kopplung der Kupferzentren leisten könnten.

6.1.6 $[\text{Cu}_6(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{1+/2+/3+}$: Gemischtvalente Systeme der Class III

Elektronentransferprozesse spielen sowohl in der Chemie als auch in der Biologie eine besondere Rolle. Sie sind an fundamentalen Stoffwechselreaktionen wie zum Beispiel in der Photosynthese oder an Elektronentransferreaktionen (Cu_A -Zentrum) beteiligt. Die Grundlagen des Elektronentransfers sind in der Vergangenheit ausgiebig an anorganischen Intervenzverbindungen studiert worden. In dieser Verbindungsgruppe liegen (Übergangs-)Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen vor. Die Metallzentren sind über Liganden verbrückt, die je nach Beschaffenheit eine unterschiedlich starke elektronische Wechselwirkung vermitteln können. Unter geeigneten Voraussetzungen tritt ein Elektronenübergang zwischen den Metallzentren auf. Wird dieser Übergang optisch durch Licht aus dem sichtbaren- oder dem NIR-Bereich angeregt, wird oft eine charakteristische 'Intervalence Charge Transfer' (IVCT)-Bande beobachtet. Eine Analyse dieser Absorptionsbande erlaubt Aussagen über die energetische Kopplung der Redoxzentren.[159]

Abhängig von der elektronischen Wechselwirkung der Metallzentren werden gemischtvalente Verbindungen/Metallkomplexe nach Robin und Day in drei Klassen unterteilt[159, 160]: (i) Gemischtvalente Metallkomplexe mit unterschiedlich koordinierten Metallzentren, wobei das ungepaarte Elektron lokalisiert an einem Metallzentrum vorliegt. Eine Intervenzbande wird nicht beobachtet (Class I). (ii) Zur Class II gehören gemischtvalente Metallkomplexe mit fast gleicher Koordinationsgeometrie der Metallionen und einer kleinen Energiebarriere für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen den Metallzentren (Class II). Der IVCT-Übergang kann thermisch oder optisch erfolgen. Die spektroskopischen Eigenschaften werden von den Einzelionen geprägt, zudem wird eine Intervenzbande im nahen IR oder sichtbaren Bereich des Spektrums beobachtet. (iii) Gemischtvalente Komplexe mit identischer Koordinationsgeometrie der Metallionen sowie einer Delokalisierung des ungepaarten Elektrons bzw. der Elektronen über alle Metallzentren gehören zur Class III. Im Gegensatz zu Class II Systemen wird keine IVCT-Bande, sondern ein intensiver $\psi \rightarrow \psi^*$ -Übergang ('CT-Bande') innerhalb des valenzdelokalisierten Systems im NIR- oder im sichtbaren Bereich des Spektrums beobachtet. Der Übergang gehört zu einem intramolekularen Elektronentransfer zwischen metallzentrierten symmetrischen und antisymmetrischen Molekülorbitalen des valenzdelokalisierten Systems. Die energetische Aufspaltung (elektronische Kopplung) des $\psi \rightarrow \psi^*$ -Übergangs beträgt $2 H_{AB}$. Das Kopplungsmatrixelement H_{AB} beschreibt hierbei die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren (Resonanzenergie) und ist damit ein Maß für die Stabilität des Delokalisationszustandes.[161] Nach Markus und Hush entspricht $2 H_{AB}$ für stark koppelnde Class III Systeme der optischen Anregungsenergie ($\tilde{\nu}_{\max}$) des $\psi \rightarrow \psi^*$ -Übergangs. Für Class II Systeme gilt: $2 H_{AB} < \tilde{\nu}_{\max}$.[161, 162]

Eine erste qualitative Einordnung von gemischtvalenten Systemen nach Class II bzw. III

ist aus der Beschaffenheit der NIR-Bande möglich. Class II Systeme zeichnet eine gaussförmige, symmetrische, lösungsmittel- und temperaturabhängige NIR-Absorptionsbande mit geringen Intensitäten aus. Absorptionsbanden im NIR-Bereich von Class III Systemen sind intensiv ($\epsilon > 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), schmal ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}} < 2000 \text{ cm}^{-1}$), asymmetrisch, und $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ zeigt keine Lösungsmittel- sowie Temperaturabhängigkeit.[159a] Eine quantitative Analyse der NIR-Absorptionsbanden ist mit nach der Hush-Theorie möglich.[162] Aus den NIR-Absorptionsbanden von **C39**, **C39^{ox}** und **C39^{red}** konnten zunächst die Parameter $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$ ermittelt werden (Tab. 6.28).[161, 163] Bei $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}}$ handelt es sich um die experimentelle Halbwertsbreite der beobachteten NIR-Absorptionsbande. $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$ beschreibt die theoretische Halbwertsbreite einer IVCT-Absorptionsbande für ein Class II System und wird aus der experimentellen Größe $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ berechnet. Für die Einordnung einer gemischtvalenten Verbindung als Class III System gilt $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}} < \Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$: die experimentelle Halbwertsbreite der NIR-Absorptionsbande ist kleiner im Vergleich zur theoretisch berechneten Halbwertsbreite einer gaussförmigen IVCT-Bande eines Class II Systems.[161, 162] **C39** und **C39^{ox}** erfüllen dieses Kriterium, zudem sind die Banden asymmetrisch und sehr schmal ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}} < 2000 \text{ cm}^{-1}$). Gemessene UV/Vis/NIR-Spektren von **C39** in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , MeCN, EtOH und MeOH) zeigten keine Verschiebung von $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ sowie der charakteristischen S→Cu-LMCT-Übergänge. Eine Temperaturabhängigkeit von $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ konnte durch Messungen in CH_2Cl_2 bei +25, -5 und -25°C ebenfalls ausgeschlossen werden. Insgesamt können die Verbindungen **C39** und **C39^{ox}** als Class III Intervalenzsysteme beschrieben werden. Diese Tatsache entspricht der Vorstellung, dass die positiven Ladungen nicht auf einzelne Kupferionen lokalisiert sind, sondern valenzdelokalisiert über den gesamten $\text{Cu}_6(\text{RS})_6$ -Kern verteilt vorliegen. Der beobachtete Übergang im NIR-Bereich entspricht damit keiner IVCT-Bande, sondern gehört zu einem intramolekularen Elektronentransfer ($\psi \rightarrow \psi^*$ -Übergang) zwischen kupferzentrierten symmetrischen und antisymmetrischen Molekülorbitalen des valenzdelokalisierten Systems mit $2 H_{\text{AB}} = \tilde{\nu}_{\text{max}}$. Hierbei deutet das Verhältnis $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}}/\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$ für **C39** und **C39^{ox}** mit einem Wert

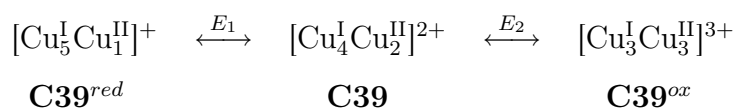
Tabelle 6.28: Ausgewählte Parameter aus den Absorptionsspektren der Verbindungen **C39**, **C39^{ox}** und **C39^{red}** (Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Temperatur: -25°C).

Komplex	λ [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ [cm^{-1}]	ϵ_{max} [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}}$ [cm^{-1}]	$^a \Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$ [cm^{-1}]	H_{AB}^b [cm^{-1}]
C39	1117	8950	80500	1400	4130	4480
C39^c	1117	8950	69000	1480	4550	4480
C39^{ox}	1145	8750	51400	1450	4090	4380
C39^{red}	1330	7500	15100	1810	3790	3750

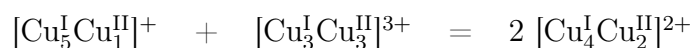
^a $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}} = [(16\ln(2)k_B T)\tilde{\nu}_{\text{max}}]^{1/2}$, k_B : Boltzmann-Konstante, T: Temperatur in [K]. ^b $H_{\text{AB}} = \frac{1}{2}\tilde{\nu}_{\text{max}}$ für Class III Systeme. ^c Werte bei Raumtemperatur (298 K).

von 0.32 auf sehr schnelle intramolekulare Elektronentransferraten ($k_T = 10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$), deren Größenordnung in der Zeitskala von Lösungsmittelmolekül-Bewegungen liegt.[164] Im Vergleich zu **C39** und **C39^{ox}** zeigt **C39^{red}** eine deutlich breitere ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}} \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) sowie näherungsweise gaussförmige NIR-Absorptionsbande (Abb. 6.8), wie sie theoretisch und praktisch für eine Class II Verbindung erwartet wird.[162, 163] Dennoch ist $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}}$ deutlich kleiner als $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$, so dass auch in dem Fall eine Einordnung zu Class III erfolgen kann.

Weitere direkte Hinweise für eine Valenzdelokalisierung in gemischtvalenten Verbindungen können aus elektrochemischen Studien erhalten werden.[165, 166] Komplex **C39** ist nach coulometrischen und cyclovoltametrischen Untersuchungen in die Spezies **C39^{ox}** und **C39^{red}** überführbar. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Cyclovoltammogramme von **C39^{ox}** und **C39^{red}** – die aus der Stammverbindung **C39** coulometrisch erhalten wurden – exakt (Peakhöhe und Lage) mit dem Cyclovoltammogramm von **C39** übereinstimmen. Ausgehend von **C39^{red}** wird **C39^{ox}** in zwei separaten Ein-Elektronen-Oxidationsschritten erhalten, wobei **C39** als stabiles Intermediat erhalten wird (vgl. Abb. 6.7). Im Fall eines lokalisierten Class I Systems – ohne elektronische Wechselwirkung der Metallzentren – ist eine Oxidation beider Metallzentren bei gleichem Potential zu erwarten. Für ein delokalisiertes System – mit elektronischer Wechselwirkung der Metallzentren – erwartet man hingegen, dass als Folge der ersten Oxidation der zweite Oxidationsschritt bei einem größeren Potential erfolgt. Als Maß für die Stabilität der Verbindung **C39** gegenüber **C39^{red}** und **C39^{ox}** sowie als Indikator für den Delokalisierungsgrad kann hierbei die Komproportionierungskonstante K_c verwendet werden. Aus dem Redoxsystem



kann für **C39** folgende Komproportionierungsgleichung aufgestellt werden:



Für die Komproportionierungskonstante K_c bei 248.18 K folgt:

$$K_c = \frac{2[\mathbf{C39}]}{[\mathbf{C39}^{\text{ox}}][\mathbf{C39}^{\text{red}}]} = 10^{21.3\Delta E}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1; RT \ln K_c = zF\Delta E$$

Mit $\Delta E = 0.948 \text{ V}$ ($E_2 = 0.696 \text{ V}$, $E_1 = -0.252 \text{ V}$) wird K_c zu ca. $10^{19.8}$ bestimmt. Gemischtvalente Verbindungen mit $K_c > 10^6$ fallen in die Gruppe der Class III Systeme.[165]

Damit kann auch aus elektrochemischen Studien eine Class III Einordnung von **C39** erfolgen. Weiterhin wird deutlich, dass die Bildung von **C39** gegenüber dem Oxidations- und Reduktionsprodukt deutlich begünstigt ist. So existiert **C39^{ox}** nur bei Potentialen oberhalb von ca. 0.700 V vs. NHE.

In der Literatur findet man zahlreiche gemischtvalente Cu^ICu^{II}-Komplexe mit (M-L-M) oder ohne (M-M) Brückenliganden. Der weitaus größte Teil dieser Komplexe gehört zu Class I und Class II.[167] Zur Class III gehören allgemein nur einige wenige Vertreter.[168] Für gemischtvalente Class III Komplexe mit einem Cu-S₂-Cu-Brückenmotiv darunter fällt auch der thiolatverbrückte Cu_A-Modellkomplex von Tolman sowie das Cu_A-Zentrum sind in der Literatur kaum Beispiele beschrieben. Thiolatverbrückte Kupfersysteme, die eine reversible Reaktion zwischen zwei valenzdelokalisierten- oder zwischen einem valenzdelokalisierten und valenzdefinierten Zustand aufweisen – wie im Fall des Cu_A-Zentrums – sind in der Literatur extrem selten. So sind neben dem System von Tolman nur die Komplexe **Kw1** und **Kw2** von Kawamoto et al. (vgl. Kap. 6.2.3) als Beispiele zu nennen. Aus den spektroskopischen und elektrochemischen Literaturdaten von **Kw1** und **Kw2** konnte das Verhältnis $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{exp}}/\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{calc}}$ zu 0.30 und 0.47 bestimmt werden. Eine Einordnung zu Class III ist damit für beide Verbindungen möglich (**Kw1**: $K_c = 10^{19} > 10^6$).

Die Kopplungsenergien $2 H_{AB}$ konnten für das Cu_A-Zentrum sowie für den gemischtvalenten Modellkomplex von Tolman zu 13400 bzw. 5600 cm⁻¹ bestimmt werden.[26a] Bei ligandenverbrückten Komplexen (M-L-M) setzt sich $2 H_{AB}$ aus zwei Beiträgen zusammen: aus der elektronischen Kopplung einer direkten Metall-Metall-Wechselwirkung bzw. Bindung sowie durch Superaustauschwechselwirkungen der Metallzentren über den Brückenliganden L. Im Cu_A-Zentrum liegt eine direkte σ -Cu-Cu-Bindung vor mit einer elektronischen Kopplung von ca. 7400 cm⁻¹. Superaustauschwechselwirkungen über die Thiolat-Brücken erhöhen die elektronische Wechselwirkung der Metallzentren auf den experimentell bestimmten Wert von 13400 cm⁻¹. [26a, 168] Im Modellkomplex von Tolman ergaben S-Kanten XAS und DFT-Studien, dass die elektronische Wechselwirkung ($2 H_{AB}$) der Metallzentren – aufgrund des langen Cu-Cu-Abstandes von 2.930(1) Å – ausschließlich über einen Cu-S-Cu-Superaustauschmechanismus erfolgt.[170] Der Delokalisationszustand im Modellkomplex von Tolman ist damit weit weniger stabil im Vergleich zum Cu_A-Zentrum.[26a, 165] Im Cu_A-Zentrum ist die direkte Cu-Cu-Bindung in zweierlei Hinsicht entscheidend: (i) Es stabilisiert den Delokalisationszustand und ermöglicht einen effizienten Elektronentransfer auch in einer Proteinmatrix mit niedriger Symmetrie. (ii) Die vibronische Kopplung verliert deutlich an Bedeutung. Dies ermöglicht ein Absenken der Franck-Condon-Barriere für den Elektronentransfer des Cu_A-Zentrums.[14b, 26a]

Insgesamt konnte aus den UV/Vis/NIR-Spektren der gemischtvalenten Komplexkationen $[\text{Cu}_6(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{1+/2+/3+}$ eine Zuordnung zu Class III gemischtvalenter Systeme erfolgen.

Speziell die Spezies $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ (**C39**) und $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{3+}$ (**C39^{ox}**) können aufgrund der mittleren Oxidationsstufen der Kupfertome von $+1\frac{1}{3}$ und $+1\frac{1}{2}$ sowie der spektroskopischen Signaturen im UV/Vis/NIR-Spektrum, als Modellkomplexe für das Cu_A -Zentrum angesehen werden. Im Vergleich zum Modellkomplex von Tolman und dem Cu_A -Zentrum liegt der wesentliche strukturelle Unterschied im sechskernigen Aufbau mit den charakteristischen μ_3 -Schwefel-Brücken. Jedoch könnte gerade dieser mehrkernige Aufbau die notwendige strukturelle Stabilität bieten um kurze Cu-Cu-Abstände sowie Cu-Cu-Wechselwirkungen zu ermöglichen, die auch als Basis für einen stabilen Delokalisationszustand im Cu_A -Zentrum angesehen werden. Gleichzeitig könnte das sechskernige System beim Wechsel der Oxidationsstufen Reorganisationsenergien effektiver minimieren und Reduktionspotentialänderungen besser entgegenwirken. Es wird vermutet, dass diese Eigenschaften im Cu_A -Zentrum hauptsächlich von der umgebenden Porteinmatrix (Variation und Steuerung der axialen Liganden) induziert werden, die eine Art 'Proteintasche' bildet, in der das Cu_A -Zentrum sitzt.[17c] Vergleichbar zum biologischen Vorbild könnte der mehrkernige Aufbau die stabilisierenden Effekte der Proteinmatrix deutlich besser ersetzen im Vergleich zu einem zweikernig aufgebauten Modellsystem.[17c, 171] Des Weiteren stabilisieren **C39** und **C39^{ox}** mit einer elektronischen Kopplung von ca. 8950 und 8750 cm^{-1} den Delokalisationszustand besser im Vergleich zum Modellkomplex von Tolman (5600 cm^{-1}). Dabei deuten erste DFT-Untersuchungen von **C39** (vgl. Kap. 6.1.5) auf Cu-Cu-Wechselwirkungen mit π -Bindungsanteilen innerhalb der rautenförmigen Cu_2S_2 -Einheiten. Hierbei handelt es sich nicht um eine direkte σ -Cu-Cu-Bindung (analog zum Cu_A -Zentrum), dennoch könnten die π -Wechselwirkungen einen Beitrag zu der gesamten elektronischen Kopplung leisten. In dem Fall würde der Delokalisationszustand vergleichbare Stabilitätskriterien erfüllen wie im Cu_A -Zentrum.

Damit bleibt festzuhalten, dass die gemischtvalenten sechskernigen Komplexe **C39** und **C39^{ox}** mit dem charakteristischen $\text{SNCuS}_2\text{CuNS}$ -Strukturmotiv dem biologischen Vorbild von allen bisher bekannten Verbindungen noch am ehesten gleichen.

6.2 Zweikernige Thiolat-Komplexe des Typs $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2]$

6.2.1 Synthetische Aspekte

Die Untersuchungen der Disulfid-Liganden **L22-1** und **L22-2** (Gua_{ph}S)₂ auf ihre Fähigkeit, Kupfer(I)-Ionen unter reduktiver Ausbildung von Thiolat-Funktionen zu oxidieren, standen zunächst im Mittelpunkt der experimentellen Arbeiten.

Die Umsetzungen der aromatischen Disulfid-Liganden **L22-1** und **L22-2** mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-) in Acetonitril im Verhältnis 0.5 : 1 führte zu dunkelblauen bis grünblauen Lösungen. Aus den gefilterten Lösungen der Ansätze **L22-1**/ CuCl und **L22-1**/ CuBr konnten durch Diffusion von Diethylether nach mehreren Tagen dunkelblaue bis schwarze Kristalle isoliert werden. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die reduktive Spaltung der Disulfid-Gruppe und die Bildung der Kupfer(II)-Thiolat-Komplexe $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**C45**) und $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Br}_2]$ (**C46**) mit dem 2-(Guanidino)phenylthiolat-Liganden $\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$. Ansätze der Stöchiometrie 1 : 1 führten ebenfalls zu den beschriebenen Komplexen **C45** und **C46**. Die überschüssigen 0.5 Anteile des eingesetzten Disulfid-Liganden konnten neben den Thiolat-Komplexen isoliert werden. Aus Ansätzen mit den DMEG-Liganden **L22-2** konnten keine Einkristalle erhalten werden. Spektroskopische Messungen der ausgefallenen Feststoffe bestätigten jedoch durch Vergleich mit **C45** und **C46** die Bildung von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**C45a**) und $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**C46b**). Neben den erhaltenen Kupfer(II)-Thiolat-Komplexen wurde die Bildung von Nebenprodukten nicht beobachtet. Zusammen mit den guten Ausbeuten (> 90 %) ist von einer glatten Reduktion des Disulfid-Liganden sowie einer vollständigen Oxidation der Kupfer(I)-Ionen auszugehen (vgl. Abb. 6.1, Reaktionsweg **R1**). Die dargestellten Komplexe sind in Tabelle 6.29 in einer Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 6.29: Dargestellte Kupfer-Thiolat-Komplexe ausgehend von den Liganden **L22-1** und **L22-2**.

Komplex		Kristallsystem, Raumgruppe
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$	C45	monoklin, C2/c
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Br}_2]$	C46	triklin, $\bar{P}1$
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$	C45a	
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_2\text{Br}_2]$	C46a	

6.2.2 Beschreibung der Kristallstrukturen

Dunkelblaue bis schwarze Kristalle von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**C45**) kristallisieren in der Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Dagegen liegen in der triklinen Elementarzelle von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Br}_2]$ (**C46**) zwei neutrale Komplexmoleküle vor.

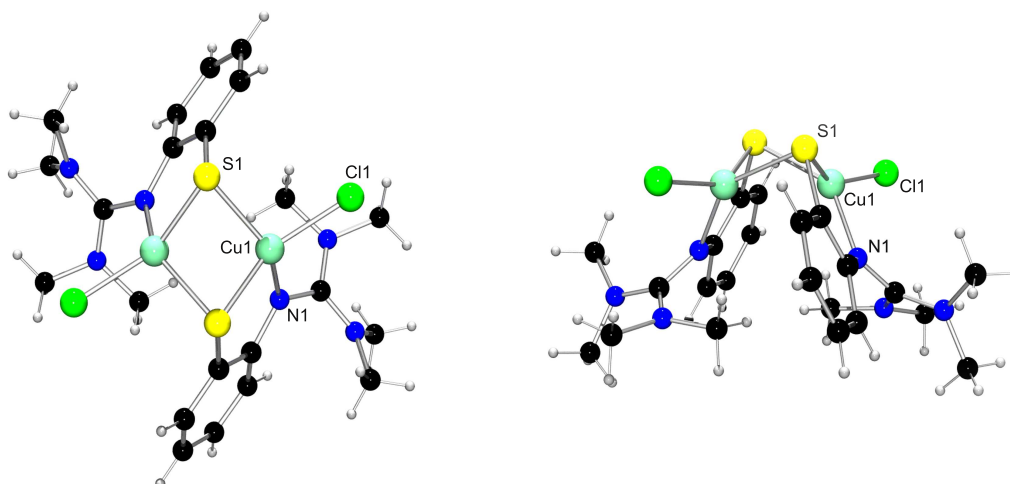


Abbildung 6.12: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**C45**) im Kristall.

Insgesamt zeigen die Molekülstrukturen von **C45** und **C46** den gleichen Aufbau: eine stark gefaltete thiolatverbrückte $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Einheit wird von zwei 2-(Guanidino)phenylthiolat-Liganden sowie zwei Halogen-Atomen stabilisiert. In Abbildung 6.12 ist als Beispiel die Molekülstruktur von **C45** dargestellt. Ausgewählte Bindungsparameter der Komplexe **C45** und **C46** sind in den Tabellen 6.39 und 6.40 zusammengefasst. Die SCuS - und NCuCl -Ebenen sind in beiden Komplexen um ca. 48° gegeneinander verdreht, und die N-Cu-S - und X-Cu-S -Bindungswinkel liegen im Bereich von $141.69(5)$ bis $145.39(2)^\circ$ (109.4° bzw. 180° in einer idealtypischen tetraedrischen bzw. quadratisch-planaren Geometrie). Der Koordinationspolyeder der Cu^{II} -Atome besitzt damit genau eine Geometrie zwischen verzerrt tetraedrisch und quadratisch-planar. Die $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Einheit ist asymmetrisch aufgebaut und besitzt zwei längere sowie zwei kürzere Cu-S -Bindungen (**C45**: 2.220 und 2.336 Å, **C46**: 2.223 und 2.325 Å (av)). Die Cu-Cu - und S-S -Abstände sind in beiden Komplexen fast identisch. Das gleiche Bild ergibt sich für die Cu-S-Cu - und S-Cu-S -Bindungswinkel mit ca. 73.4 und 89.0° (Tab. 6.40 und 6.39). Durch die relativ starke Faltung der Cu_2S_2 -Einheit entlang der S-S -Achse (**C45**: 57.8° , **C46**: 58.3°) entsteht die für den Komplex typ charakteristische 'Butterfly-Struktur' (rechts, Abb. 6.12).

In der Literatur sind bis heute nur sieben zweikernige thiolatverbrückte $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Komplexe beschrieben worden.[48] Eine Übersicht ausgewählter Strukturparameter sowie der verwendeten Liganden ist in Tabelle 6.32 und Abbildung 6.13 zu finden. Zwei wichtige Vergleichsparameter der Komplexe, die gleichzeitig den biomimetischen Modellcharakter für das Cu_A -Zentrum prägen (vgl. Kap. 6.2.3), sind dabei der Faltungswinkel der $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Einheit sowie der Cu-Cu -Abstand. Der Faltungswinkel variiert von 7.1° im Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ von Belle et al.[48b] bis 73.1° im Komplex $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2]$ von Wieghardt et al.[48a] Gleichzeitig beobachtet man eine Abnahme des Cu-Cu -Abstandes und des Cu-S-Cu -Bindungswinkels von $3.419(1)$ auf $2.654(1)$ Å bzw. von $94.92(4)$ auf $69.92(4)^\circ$. Der

Tabelle 6.30: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Atomabstände [Å] der Komplexe **C45** und **C46**.

Komplex	Cu-X	Cu-N	Cu-S	C=N	Cu...Cu	S...S	ρ
C45	2.219(1)	2.003(2)	2.220(1) 2.336(1)	1.355(2)	2.734(1)	3.194(2)	1.008
C46	2.351(1) 2.361(1)	1.994(5) 1.997(6)	2.223* 2.325*	1.354(8) 1.356(8)	2.712(1)	3.192(2)	0.986

* Mittelwert

Tabelle 6.31: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe **C45** und **C46**.

Komplex	Cu-S-Cu	S-Cu-S	S-Cu-N	S-Cu-X	N-Cu-X	β^a
C45	73.69(2)	88.96(3)	88.61(5) 141.69(5)	99.73(2) 145.39(2)	103.71(5)	57.8
C46	73.18(6) 73.14(6)	89.06(7) 89.16(7)	88.69(15) 88.53(15) 142.20(16) 141.93(16)	99.72(6) 99.52(6) 144.50(6) 144.71(6)	103.93(15) 103.92(15)	58.3

^a β = Faltungswinkel der Cu₂S₂-Einheit.

S-S-Abstand ändert sich hierbei – bis auf eine Ausnahme im Komplex [Cu^{II}(L⁵)₂] von Garnovskii et al.[48c] mit 3.379(4) Å – nur geringfügig (3.014(1) - 3.180(1) Å). Mit 57.8° und 58.3° besitzen die beiden Komplexe **C45** und **C46** einen reaktiv großen Faltungswinkel und liegen hinter dem Komplex [Cu^{II}(L⁵)₂] von Garnovskii et al. (46.3°) und vor dem Komplex [Cu^{II}(L⁶)₂](ClO₄)₂ von Itoh et al.[48d] (64.3°) (vgl. Tab. 6.32). Die Cu-Cu-Abstände fallen mit 2.734(1) (**C45**) und 2.712(1) Å (**C46**) jedoch deutlich kürzer aus im Vergleich zu denen in [Cu^{II}(L⁶)₂](ClO₄)₂ von Itoh mit 2.807(2) Å. Die Cu-Thiolat-Bindungslängen der Literaturkomplexe liegen sehr einheitlich zwischen 2.272(1) und 2.331(1) Å. Im Vergleich dazu zeigen **C45** und **C46** mit 2.220(1) (bzw. 2.336(1)) und 2.232(2) (bzw. 2.325(2)) Å die kürzesten Cu-S-Bindungslängen. Bei den Cu-N_{Amin}- (2.025(3) - 2.097(9) Å) bzw. Cu-N_{py}-Bindungen (1.991(6) - 2.108(9) Å) sind keine größeren Unterschiede zu verzeichnen. Betrachtet man den Faltungswinkel und die Ligandenkonstitution, ist folgende Korrelation erkennbar: tripodale Liganden (L¹, L⁴) mit vier Donorfunktionen, der makrocyclische Ligand L⁵ mit sechs Donorfunktionen sowie der Ligand L³ mit dem 1,4,7-Triazonan-Gerüst zeigen Faltungswinkel deutlich unterhalb von 40° (vgl. Tab. 6.32). Dabei stabilisiert L¹ mit einem Verhältnis der S- zu N-Donorfunktionen von 1 : 1 den kleinsten Faltungswinkel (7.1°) im Komplex von Belle et al.[48b] Ein größeres Verhältnis der S- zu N-Donorfunktionen (L² = 2 : 1, L³ und L⁴ = 3 : 1) begünstigt offenbar einen größeren

Tabelle 6.32: Ausgewählte Strukturparameter ($[\text{\AA}]/[^\circ]$) literaturbekannter thiolatverbrückter $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Komplexe.

Komplex	Cu-N	Cu-S	Cu \cdots Cu	S \cdots S	Cu-S-Cu	S-Cu-S	β
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$	2.077(3) ^a	2.318 ^c	3.419(1)	3.130(2)	94.92(4)	84.84(4)	7.1
	2.025(3) ^b	2.554 ^d				85.87(3)	
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^2)\text{NO}_3]\text{PF}_6$	2.004*	2.299(2)	3.264(2)	3.098(2)	90.48(4)	84.77(6)	32.3
					90.37(4)	84.70(4)	
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_2$	2.142*	2.331*	3.340(3)	3.092(3)	91.52(3)	83.14(3)	33.5
	$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2$	2.108(9) ^a	2.296*	2.960(1)	3.180(1)	80.95(10)	87.80(1)
2.097(9) ^b					79.60(1)	87.70(1)	
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^5)_2]$	1.965*	2.278*	2.814(1)	3.379(4)	76.05(3)	95.66(4)	46.3
					76.40(3)	95.80(4)	
C45	2.003(2)	2.220(1)	2.734(1)	3.194(2)	73.69(2)	88.96(3)	57.8
		2.336(1)					
C46	1.994(5)	2.223*	2.712(1)	3.192(2)	73.18(6)	89.06(7)	58.3
		1.997(6)	2.325*			73.14(6)	89.16(7)
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_2$	1.991(6) ^a	2.272(2)	2.807(2)	3.130(2)	75.90(2)	86.80(2)	64.3
	2.034(5) ^b	2.284(2)			76.50(2)		
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^7)_2]$	1.925*	2.273*	2.645(1)	3.014(1)	70.80(4)	82.40(4)	73.1
					69.92(4)	81.91(4)	

* Mittelwert. ^a Cu-N_{py}-Bindung. ^b Cu-N_{Amin}-Bindung. ^c Mittelwert der Cu-S_{Thiolat}-Bindungen. ^d Mittelwert der Cu-S_{Thioether}-Bindungen.

Faltungswinkel. Die Koordinationsgeometrie der Cu^{II} -Atome mit den Liganden $\text{L}^1 - \text{L}^4$ kann als verzerrt quadratisch-pyramidal beschrieben werden. Die Reihe der Komplexe mit einem Faltungswinkel größer 40.0° beginnt mit den dreizähligen Liganden L^5 und L^6 , die ein Verhältnis der S- zu N-Donorfunktionen von 2 : 1 aufweisen. Der Ligand L^7 besitzt neben einer S- und N-Donorfunktion (Verhältnis 1 : 1) – analog zum TMG_{ph}S -Liganden – eine weitere Phenolat-Donorfunktion und bildet damit zusammen mit dem zweizähligen TMG_{ph}S -Liganden, die mit Abstand die kürzesten Cu-Cu-Abstände stabilisieren, eine Sonderstellung. Die Koordinationsgeometrien der entsprechenden Cu^{II} -Metallzentren sind dabei immer verzerrt quadratisch-planar. Ein Einfluss der N- und S-Donorfunktion – aromatisch oder aliphatisch – auf den Faltungswinkel ist nicht erkennbar.

Insgesamt führen vor allem Ligandensysteme mit mehr als drei Donorfunktionen und einem Verhältnis der N- zu S-Donorfunktionen von 1 : 1 und 2 : 1 ($\text{L}^1 - \text{L}^2$) zu einen kleinen Faltungswinkel der $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Einheit. Diese Liganden sind zudem sterisch anspruchsvoller und unterbinden durch ihren räumlichen Bau eine weitere Annäherung der beiden Cu^{II} -Atome. Als Gegentrend zum kleinen Faltungswinkel der $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Einheiten ist jedoch ein Anstieg der $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ -Abstände zu verzeichnen ($73.1^\circ / 2.654(1) \text{ \AA} - 7.1^\circ / 3.419(1) \text{ \AA}$). Dieser Trend ist zunächst mit der Struktur des Cu_A -Zentrums (planare gemischtvalente Cu_2S_2 -Einheit, $\text{Cu}^{1.5}-\text{Cu}^{1.5}$ -Abstand ca. 2.5 \AA) nicht direkt vereinbar.

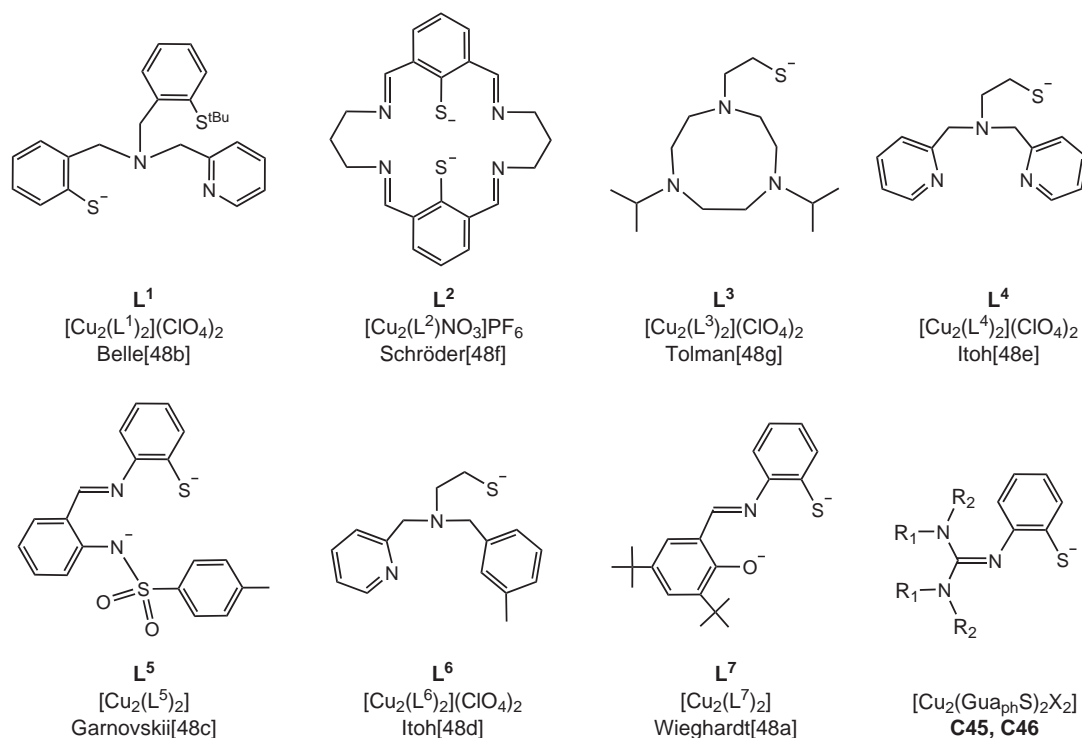


Abb. 6.13: Übersicht über literaturbekannte Liganden, die eine Cu₂^{II}S₂-Einheit stabilisieren.

Damit zeigen alle sieben literaturbekannten Komplexe einschließlich **C45** und **C46** strukturell gesehen nur bedingt Modellcharakter für das Cu_A-Zentrum. Nur der Komplex [Cu₂(L¹)₂](ClO₄)₂ von Belle verbindet zusammen mit den N_{py}⁻, N_{Amin}⁻, S_{Thiolat}⁻ sowie S_{Thioether}-Donorfunktionen eine fast planare Cu₂^{II}S₂-Einheit und besitzt einige strukturelle Merkmale des Cu_A-Zentrums.

Zusammenfassend sind die beiden Komplexe **C45** und **C46** die ersten Vertreter aus einer Reihe thiolatverbrückter Cu^{II}-Komplexe, die einen zweizähligen Thiolatliganden (Gua_{ph}S⁻) sowie terminale Halogenid-Liganden besitzen. Damit konnte gezeigt werden, dass auch ein kleiner zweizähliger Ligand ohne große sterische Abschirmung in der Lage ist, ein Koordinationsarrangement zu bilden, das die Oxidation des Thiolats zum Disulfid und die entsprechende Reduktion zu Cu^I unterbindet.

6.2.3 Spektroskopische, magnetochemische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

Die magnetochemischen Eigenschaften zweikerniger Cu^{II}-L-Cu^{II}-Komplexe (L = z.B. OH⁻, Cl⁻) sind bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.[172] In der Regel findet man mittel bis schwach antiferromagnetisch gekoppelte Cu^{II}-(d⁹)-Systeme mit Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Cu-L-Cu-Bindungswinkel sowie der koordinierenden Co-Liganden. Magnetochemische Untersuchungen thiolatverbrückter Cu^{II}-Komplexe mit dem Ziel, die Austauschigenschaften des verbrückenden Schwefel-Atoms näher zu

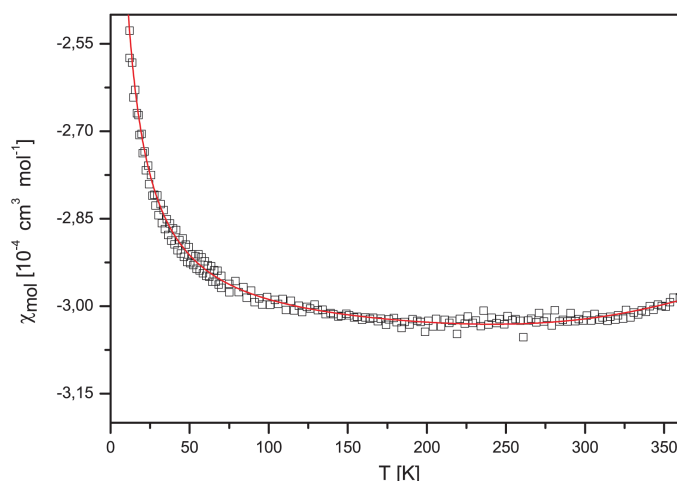


Abbildung 6.14: SQUID-Messung von **C46**.

beleuchten, sind in der Literatur kaum vorhanden. Es existieren einige systematische Studien zu Cu^{II} -Komplexen mit Thiocarbamato-Liganden, die eine planare Cu_2S_2 -Einheit besitzen. Die Ergebnisse zeigten, dass – analog zu planaren OH^- -verbrückten Komplexen – die Kopplungskonstante J mit größerem Cu-S-Cu Bindungswinkel ansteigt.[173] Tabelle 6.33 listet die bereits diskutierten thiolatverbrückten Komplexe mit den bekannten magnetochemischen Daten auf. Die meisten Komplexe zeigen eine starke antiferromagnetische Kopplung der Cu^{II} -(d^9)-Ionen über die Thiolat-Brücken. Eine Kopplungskonstante J wird nur für die Verbindung $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^7)_2][48a]$ angegeben ($J_{\text{exp}} = -545 \text{ cm}^{-1}$), die zwei Cu^{II} -Atome mit einer leicht verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsumgebung besitzt. Begleitende DFT-Rechnungen zu dem Komplex zeigten, dass eine Maximierung der Austauschwechselwirkung über die Thiolatbrücken bei einer orthogonalen Anordnung der quadratisch-planaren Koordinationsflächen sowie kleinen Cu_2S_2 -Faltungswinkeln erfolgt. Suszeptibilitätsmessungen von **C45** und **C46** zeigten in beiden Fällen extrem stark antiferromagnetisch gekoppelte Cu^{II} -(d^9)-Systeme ($S = 0$). Für das Chlorid-System steigt die Suszeptibilität bei Erhöhung der Temperatur nicht an. Ein Indiz, dass der angeregte Triplettzustand ($S = 1$) merklich populiert werden kann, ist nicht erkennbar. Das Bromid-Analogon zeigt einen leichten Anstieg der Suszeptibilität bei Erhöhung der Temperatur (Abbildung 6.14) Mit einem Bleaney-Bowers-Modell[174] konnten die Daten gefittet und die Kopplungskonstante J zu -2210 cm^{-1} bestimmt werden. Interessanterweise zeigen die Komplexe **C45** und **C46** keine signifikanten strukturellen Unterschiede (vgl. Strukturdiskussion Kap. 6.3.2), die als Grund für das unterschiedliche magnetische Verhalten angeführt werden könnten. So könnten jedoch die unterschiedlichen Donoreigenschaften der Co-Liganden (Chlorid vs. Bromid) die Austauschwechselwirkung zwischen den Cu^{II} -Zentren beeinflussen.

Im Gegensatz zum Komplex von Wieghardt et al. zeigen die beiden Guanidinkomplexe eine wesentlich stärkere Austauschwechselwirkung über die Thiolat-Brückenatome. Ein

struktureller Vergleich der Komplexe zeigt, dass neben den unterschiedlichen NS₂O- bzw. NS₂X-Donorsätzen die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der beiden Guanidinkomplexe deutlich stärker verzerrt ist im Vergleich zu [Cu^{II}(L⁷)₂] (Diederwinkel der LCuN/SCuS-Ebenen (L = O, X): 48° (**C45**, **C46**) vs. 19°). Daneben ist der Faltungswinkel der Cu₂S₂-Einheiten in [Cu^{II}(L⁷)₂] um ca. 20° größer im Vergleich zu **C45** und **C46**. Auch die Komplexe mit den Liganden L³ bis L⁶ (Tab. 6.33) sind diamagnetisch (in Lösung und als Feststoff) und besitzen antiferromagnetisch gekoppelte Cu^{II}-Atome mit mittleren bis großen Faltungswinkeln (33.5, 36.0, 46.3 und 64.3°). Die Komplexe [Cu^{II}(L¹)₂](ClO₄)₂ von Rammal et al.[48b] und [Cu^{II}(L²)(NO₃)]PF₆ von Schröder et al.[48f] haben dagegen kleinere Faltungswinkel sowie längere Cu-Cu-Abstände und fast rechtwinklige Cu-S-Cu-Bindungswinkel und zeigen nur sehr schwache (bei Rammal et al.) bis keine (bei Schröder et al.) antiferromagnetische Wechselwirkungen.

Insgesamt lässt sich aus den strukturellen Merkmalen der Cu₂S₂-Komplexe (Tab. 6.32) ein klarer Trend für einen diamagnetischen Charakter ableiten: große Cu₂S₂-Faltungswinkel, kurze Cu-Cu-Abstände sowie spitze Cu-S-Cu-Bindungswinkel sind deutliche Indizien für eine starke antiferromagnetische Kopplung. Eine Ausnahme zeigt sich im Fall der Komplexkationen [Cu₆(RS)₆]²⁺ (**C39**, **C43**), die ebenfalls einen diamagnetischen Charakter ohne merklichen Suszeptibilitätsanstieg bei hohen Temperaturen aufweisen. In dem Fall liegen jedoch die Cu₂S₂-Faltungswinkel bei 11.1 bzw. 7.8°, und die Kupferatome besitzen einen NS₃-Donorsatz sowie eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung. So könnten hier die spitzen Cu-S-Cu-Bindungswinkel von 56.72(1) bzw. 65.75(1)° und der relativ kurze Cu-Cu-Abstand von ca. 2.570 Å (av) die entscheidenden Faktoren darstellen für eine starke Austauschwechselwirkung der Kupferzentren ohne eine beträchtliche Faltung der Cu₂S₂-Einheiten.

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen erfolgten an den Komplexen **C45**, **C45a**, **C46** und **C46a**. Die Lösungen der Komplexe z.B in Dichlormethan oder Acetonitril zeigen optisch reizvolle blaue bis grünblaue Farbtöne (Abb. 6.15). Die UV/Vis-Spektren der Thiolat-Komplexe in Dichlormethan oder Acetonitril zeichnen vermutlich zwei S(π)→Cu^{II} LMCT-Übergänge aus.[150a] Für die TMG-Komplexe **C45** und **C46** liegen die Übergänge bei ca. 708/ 734 (ε = 8350 bzw. 8540 M⁻¹ cm⁻¹) und 590 nm (ε = 6460 bzw. 5690 M⁻¹ cm⁻¹). Die DMEG-Komplexe **C45a** und **C46a** zeigen für die entsprechenden Übergänge bei 733/ 756 nm (ε = 12040 bzw. 12000 M⁻¹ cm⁻¹) und 570/ 600 nm (ε = 7300 bzw. 6750 M⁻¹ cm⁻¹) deutlich größere Extinktionskoeffizienten. Absorptionsbanden im kleineren Wellenlängenbereich von 370 bis 420 nm können S(σ)→Cu^{II} LMCT-Übergängen zugeordnet werden.[150a] Daneben werden N(σ)→Cu^{II} LMCT- sowie π→π*-Übergänge der C=N-Guanidin-Doppelbindung bei ca. 270 und 240 nm beobachtet (vgl. Tab. 6.34).

Tabelle 6.33: Physikalische Eigenschaften von **C45** und **C46** sowie literaturbekannter $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Komplexe.

Komplex	λ (ϵ) [nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)]	$E_{1/2}^{\text{n}}$ [V]	EPR/SQUID	KG ^a
C45	708 (8350), 590 (6460) 419 (4600), 275 (25240) 243 (28120)		EPR-inaktiv ^h	v-qp
C46	732 (8540), 590 (sh,5690) 420 (4870), 393 (4770) 276 (23300), 242 (29300)		EPR-inaktiv ^h $J_{\text{exp}} = -2210 \text{ cm}^{-1}$	v-qp
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$	350 (7158) 592 (1204)	$E_{1/2}^{\text{red}} = 0.24^b$ $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.22$	EPR-aktiv ^c	v-qpy
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{NO}_3)]\text{PF}_6$		$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.205^d$ $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.405$ $E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.985^e$	EPR-aktiv ^f	v-qpy ^g
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^3)_2](\text{ClO}_4)_2$	274 (sh,3600) 338 (sh,3100) 382 (3600) 676 (670) ⁱ	$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.014^d$ $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.486$	EPR-inaktiv ^h	v-qpy
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^4)_2](\text{ClO}_4)_2$	366 (8000) 556 (500) 884 (1200) ⁱ	$E_{1/2}^{\text{red}} = -0.43^b$ $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.70$	EPR-inaktiv ^h	v-qpy
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^5)_2]$			EPR-inaktiv ^h	v-qp
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_2$	351 (12300) 516 (1200) 813 (2400) ⁱ	$E^{\text{ox}} = +0.48^d$ $E^{\text{red}} = +0.23$ $E^{\text{ox}} = +0.10$ $E^{\text{red}} = -0.10$	EPR-inaktiv ^h	v-qp
$[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^7)_2]$	435 (18000), 555 (500) 804 (1200) ⁱ	^j	EPR-inaktiv $J_{\text{exp}} = -545 \text{ cm}^{-1k}$	v-qp

^a Koordinationsgeometrie der CuII-Atome. qp: quadratisch-planar, v-qp: verzerrt quadratisch-planar, v-qpy: verzerrt quadratisch-pyramidal. ^b Alle Werte vs. Ag/AgNO₃. ^c Es liegen schwach antiferromagnetisch gekoppelte CuII-Zentren vor. g-Werte (X-Band, CH₂Cl₂, 10 K): $g_x = 2.030$, $g_y = 2.032$, $g_z = 2.128$. ^d Alle Werte vs. NHE. ^e Quasi-reversible Oxidation der Thiolatfunktion zum Disulfid.

^f Aufgrund des langen Cu-Cu-Abstandes von 3.264(2) Å liegen keine elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen vor. $g_{\text{av}} = 2.07$. ^g Unter Berücksichtigung des schwach koordinierenden Lösungsmittels (MeOH) liegt alternativ eine verzerrt pseudo-oktaedrische Koordinationsgeometrie vor. ^h Starke antiferromagnetische Kopplung der Metallzentren. ⁱ S → Cu^{II}-LMCT-Übergang. ^j Eine Reduktion – auch bei tiefen Temperaturen – führt zu instabilen Produkten. ^k Berechnete Kopplungskonstante $J_{\text{calc}} = -724 \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 6.34: Spektroskopische Daten der Komplexe **C45**, **C45a**, **C46**, **C46a**, **C39** und **To1**.

Komplex	λ (ϵ)[nm ($M^{-1}cm^{-1}$)]	Komplex	λ (ϵ)[nm ($M^{-1}cm^{-1}$)]	Übergang
C45	708 (8350), 590 (6460)	C45a	733 (12040), 570 (7300)	$S(\pi) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	419 (4600)		415 (5300)	$S(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	275 (25240)		269 (36600)	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	243 (28120)		247 (41660)	$\pi \rightarrow \pi^*$ C=N _{Gua}
C46	732 (8540), 590 (sh,5690)	C46a	756 (12000), 600 (6750)	$S(\pi) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	420 (4870), 393 (4770)		418 (5020), 377 (5540)	$S(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	276 (23300)		272 (28000)	$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	242 (29300)		240 (39000)	$\pi \rightarrow \pi^*$ C=N _{Gua}
C39	642 (6900), 534 (5290)	To1	786 (sh), 602 (800)	$S(\sigma, \pi) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	417 (13600)		358 (2700)	$S(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	296 (117500)			$N(\sigma) \rightarrow Cu^{II}$ LMCT
	1117 (80500), 916 (sh,22800)		1466 (1200)	$Cu(\psi) \rightarrow Cu(\psi^*)$

Im Vergleich zum Cu_A -Zentrum zeigen zwar die $S \rightarrow Cu^{II}$ LMCT-Übergänge der Guanidinkomplexe eine Rotverschiebung, jedoch ist die charakteristische asymmetrische 'Doppelbande' – die ebenfalls das UV/Vis-Spektrum von Cu_A -Zentren dominiert (vgl. Abb. 6.17) – deutlich zu erkennen. Dieses charakteristische spektroskopische Merkmal ist bei den bereits bekannten $Cu_2^{II}S_2$ -Komplexen nicht vorhanden.

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der zweikernigen $Cu_2^{II}S_2$ -Guanidinkomplexe mit den gemischtvalenten Komplexen $[Cu_4^I Cu_2^{II}(Gua_{ph}S)_6](PF_6)_2$ (**C39**), **C39^{ox}** sowie dem zweikernigen Cu_A -Modellkomplex von Tolman (**To1**) (Tab. 6.34) zeigt eine interessante Tatsache: die $S \rightarrow Cu$ LMCT-Absorptionsbanden der Komplexe **C45** und **C46** sind rotverschoben im Vergleich zu den sechskernigen Thiolat-Komplexen **C39** und **C39^{ox}** vergleichbar mit dem Komplex von Tolman. Die Ursachen der Rotverschiebung sind auf die Unterschiede in der Koordinationsgeometrie (verzerrt quadratisch-planar vs. verzerrt tetraedrisch, Cu_2S_2 -Einheit gefaltet vs. planar), der Donorsätze (NS_2X vs. N_2S_2) sowie Oxidationszustände ($+2$ vs. $+1\frac{1}{3}$ (**C39**), $+1\frac{1}{2}$ (**C39^{ox}**)) der Komplexe **C45** und **C46** im

**Abb. 6.15:** Lösungen von **C45**, **C46**, **C45a** und **C46b** in Dichlormethan ($c \sim 10^4$ mol/l).

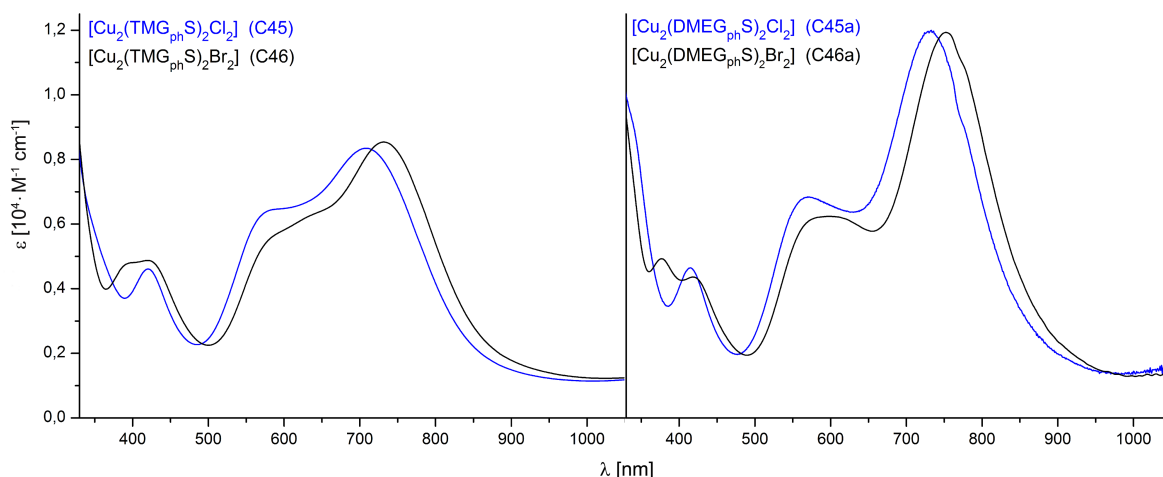


Abb. 6.16: UV/Vis-Spektren der Komplexe **C45**, **C45a**, **C46** und **C46a** im Bereich von 330 bis 1050 nm in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

Vergleich zu den sechskernigen Systemen zurückzuführen.

Insgesamt können die zweikernigen Thiolat-Guanidinkomplexe als spektroskopische Modellkomplexe für das Cu_A -Zentrum angesehen werden. Die $\text{S} \rightarrow \text{Cu}$ LMCT-Absorptionsbanden zeigen aufgrund struktureller Differenzen zum Cu_A -Zentrum entsprechend eine Rotverschiebung, jedoch ist die 'Doppelbande' als charakteristische Signatur im UV/Vis-Spektrum der Cu_A -Zentren sowie der Thiolat-Guanidinkomplexe zu finden.

Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten stellvertretend für alle zweikernigen Thiolat-Guanidinkomplexe mit Komplex **C45**. Interessanterweise zeigen Komplex-Lösungen von **C45** in Dichlormethan bei der Zugabe von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ (Leitsalz) eine Änderung der optischen Eigenschaften. So wechselte eine blaue Lösung von **C45** bei der Zugabe von

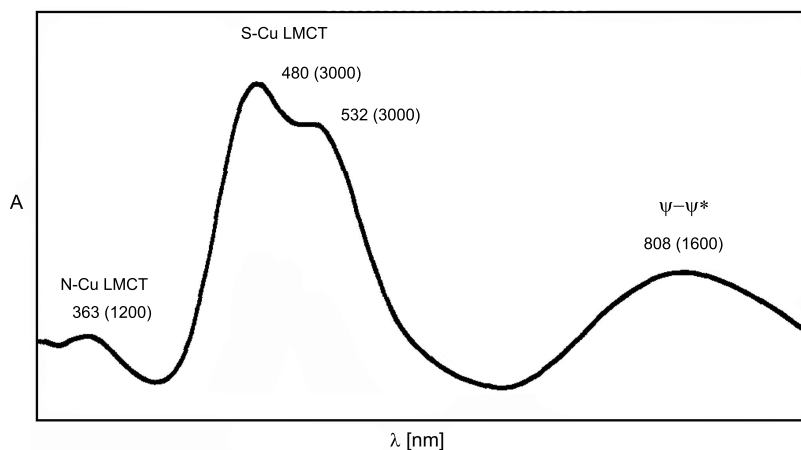


Abb. 6.17: UV/Vis-Spektrum vom Cu_A -Zentrum aus *Paracoccus denitrificans* bei $\text{pH} = 6$. [156b] Angaben in $[\text{nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})]$.

[Bu₄N]PF₆ die Farbe nach gelbbraun. Spektroskopische Messungen dieser Lösung zeigten keine S→Cu^{II} LMCT-Übergänge und bestätigten einen möglichen Zerfall bzw. Umbau des Komplexes. Eine Testreihe mit weiteren Verbindungen, die als Leitsalz ([Bu₄N]ClO₄, [Bu₄N]BF₄, [Et₄N]PF₆) eingesetzt wurden, sowie ein Wechsel des Lösungsmittels (Acetonitril) zeigten eine ähnliche Reaktionen. Im Fall von [Bu₄N]Cl zeigte die blaue Lösung eine Farbänderung nach schwach grün bis farblos (vgl. Kap. 6.4). Aus weiteren Untersuchungen folgte, dass die Abkühlung der farblosen Lösung auf unter -40°C die Ausgangsfarbe wiederherstellte. Spektroskopische Messungen bei -40°C bestätigten die Rückbildung der zweikernigen Thiolat-Spezies (vgl. Kap. 7) Cyclovoltammetrische Messungen wurden daher bei Temperaturen unter -40°C in Dichlormethan durchgeführt (Leitsalz: [Bu₄N]Cl, c = 0.2 mol/L). Cyclovoltammogramme von **C45** zeigten keine Reduktion der Cu₂^{II}S₂-Einheit in den gemischtvalenten Zustand. Eine mögliche Oxidation des Thiolat-Liganden wurde ebenfalls nicht beobachtet. Der Komplex **C45** zeigte unter den gegebenen Bedingungen keine Redoxaktivität.

Von den Vertretern der literaturbekannten Cu₂^{II}S₂-Komplexe gibt es vier, die eine reversible bzw. quasi-reversible Reduktion aufweisen (Tab. 6.33). Bei [Cu₂^{II}(L⁴)₂](ClO₄)₂ und [Cu₂^{II}(L⁶)₂](ClO₄)₂ von Itoh et al.[48d, e] liegen jedoch keine spektroskopischen und/oder magnetochemischen Daten der reduzierten Spezies vor, so dass keine Aussagen über die Art und Eigenschaften der erzeugten Spezies getroffen werden können. Rammal et al.[48b] beschreiben das Redox-Verhalten von [Cu₂^{II}(L¹)₂](ClO₄)₂ ausführlicher: der Komplex steht in Lösung mit einer Verbindung unbekanntes Aufbaus im Gleichgewicht. Elektrochemische Untersuchungen ergaben, dass sich beide Komplexe zu gemischtvalenten Spezies mit der mittleren Metalloxidationsstufe von +1.5 reduzieren lassen. Entsprechende EPR-Messungen sind jedoch auch mit einer mononuklearen Cu^{II}-Spezies vereinbar. UV/Vis/NIR-Spektren der elektrochemisch erzeugten Spezies zeigen keine Intervallenzbande, die auf Cu-Cu-Wechselwirkungen sowie eine Spin-Delokalisation hindeuten würden. Der Komplex [Cu₂^{II}(L²)(NO₃)](PF₆) von Schröder et al.[48f] lässt sich reversibel in den gemischtvalenten Cu^ICu^{II}- sowie Cu^ICu^I-Zustand reduzieren (Coulometrische Messungen). Jedoch sind durch das starre Ligandengerüst des makrocyclischen Liganden L² die Cu-Cu-Abstände in einem Bereich von ca. 3.3 Å (im Cu^{II}Cu^{II}-Komplex) fixiert und liegen damit außerhalb einer möglichen Wechselwirkung der beiden Kupferatome.

Insgesamt sind wenig Untersuchungen, die einen elektrochemischen Zugang zu thiolatverbrückten gemischtvalenten Cu^ICu^{II}-Komplexen ausgehend von Cu^{II}Cu^{II}-Komplexen beschreiben, vorhanden. Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass eine Reduktion durch kleine Cu₂^{II}S₂-Faltungswinkel begünstigt wird (Komplexe von Rammal, Schröder und Itoh; Faltungswinkel der Cu₂S₂-Einheit: 7.1, 32.3 und 36.0°). Als Ausnahme zeigt auch [Cu₂^{II}(L⁶)₂](ClO₄)₂ mit einem Faltungswinkel von 64.3° eine nicht näher charakterisierte Reduktion. Damit ist das Zusammenspiel von Faltungswinkel, Donorsatz des Liganden und Koordinationsgeometrie entscheidend, ob die Aufnahme eines Elektrons in das LUMO

der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe möglich ist. Die zweikernigen Thiolat-Guanidinkomplexe weisen relativ große Faltungswinkel von 57.8 und 58.3° auf und im Gegensatz zu den erwähnten Beispielkomplexen nur einen zweizähligen chelatisierenden Liganden. Eine mögliche Reduktion zum gemischtvalenten Zustand mit einer mittleren Oxidationsstufe von $+1\frac{1}{2}$ könnte in der Form eines zweikernigen thiolatverbrückten Systems mit dem $\text{TMG}_{ph}\text{S}^-$ -Liganden nicht stabil sein. Hinweise hierfür könnten die Komplexe **C39**, **C39^{ox}**, **C39^{red}** und **C48** (Kap. 6.3) liefern, die mittlere Oxidationsstufen von kleiner $+2$ besitzen ($+1\frac{1}{3}$ (**C39**), $+1\frac{1}{2}$ (**C39^{ox}**), $+1\frac{1}{6}$ (**C39^{red}**), $+1\frac{1}{3}$ (**C48**)). Diese Komplexe zeigen jedoch einen sechskernigen bzw. dreikernigen Aufbau und untermauern die Vermutung, dass ein zweikerniges System mit einer Oxidationsstufe unterhalb von $+2$ nicht stabil ist.

6.3 Dreikernige Thiolat-Komplexe des Typs $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ und $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}]$

6.3.1 Synthetische Aspekte

Die Synthese dreikerniger thiolatverbrückter Kupferkomplexe gelang ausgehend von den Disulfid-Liganden $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ (**L22-1**). Die Umsetzung mit CuI (Verhältnis 1 : 1) in MeCN und anschließendes Erhitzen am Rückfluss für drei Stunden führte zu einer roten Lösung. Aus der abgekühlten und filtrierten Mutterlauge konnten durch Diffusion von Diethylether rote Kristalle der gemischtvalenten Verbindung $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ (**C48**) erhalten werden. Die partielle reduktive Spaltung des Disulfid-Liganden und die Bildung von **C48** scheint aufgrund der kleinen Ausbeute (ca. 10 %) nur ein Nebenprodukt der beschriebenen Reaktion zu sein. Bei dem Hauptprodukt handelt es sich um $[\text{Cu}_4^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2(\mu\text{-I})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**C51**) (Kap. 6.5.1). Die Synthese von $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ gelang aus der Umsetzung von **L22-1** mit CuSPh. Die Reaktion in Acetonitril führte zu einer violetten Lösung mit weißem Feststoff. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde am Rückfluss erhitzt und anschließend filtriert. Diffusion von Diethylether in die violette Mutterlauge führte zur Bildung von farblosen Kristallen der Zusammensetzung $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**). Auch bei **C47** handelt es sich aufgrund der kleinen Ausbeuten (ca. 20 %) vermutlich um ein Nebenprodukt. Dabei wird wahrscheinlich der Thiolat-Ligand $\text{TMG}_{ph}\text{S}^-$ aus der korrespondierenden Reduktion des Thiophenolats zum Diphenyldisulfid (PhSSPh) gebildet.

Tabelle 6.35: Dreikernige Kupfer-Thiolat-Komplexe ausgehend von den Liganden $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ (**L22-1**).

Komplex		Kristallsystem, Raumgruppe
$[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$	C47	monoklin, $P2_1$
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}] \cdot \text{MeCN}$	C48	triklin, $P\bar{1}$

6.3.2 Beschreibung der Kristallstrukturen

Der Komplex $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die trikline Elementarzelle von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ (**C48**) enthält zwei Komplexmoleküle. Beide Komplexe besitzen einen vergleichbaren Aufbau: drei Kupferatome bilden näherungsweise ein gleichschenkliges Dreieck, wobei immer zwei Kupferatome von einem μ -Thiolat-Schwefel verbrückt werden ($\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Kern). Im Fall von $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**) liegen alle Kupferatome in der Oxidationsstufe +1 vor.

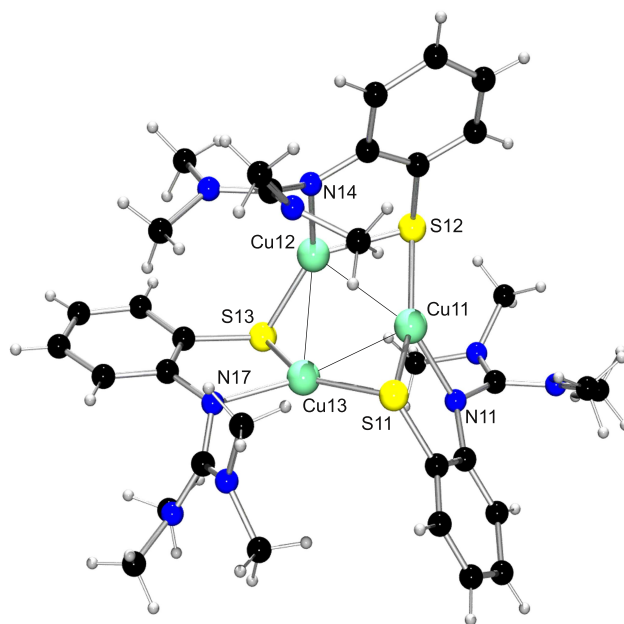


Abbildung 6.18: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (C47) im Kristall.

Jedes Cu^{I} -Atom besitzt einen NS_2 -Donorsatz sowie eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsgeometrie (Abb. 6.18). Die Winkel der trigonal-planaren Ebenen variieren im Bereich von $87.50(5)$ bis $145.73(13)^\circ$ mit einer Summe der Umgebungswinkel an Cu1, Cu2 und Cu3 von 359.0° . Ausgehend von der ebenen Cu_3^{I} -Einheit liegt das Schwefel-Atom S2 in der Kupferebene, S1 oberhalb und S3 darunter (links, Abb. 6.20). Diese Anordnung minimiert sterische Wechselwirkungen der sperrigen Guanidin-Einheiten. Die gemischt-valente Verbindung $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}]$ stellt das Ein-Elektronen-Oxidationsprodukt

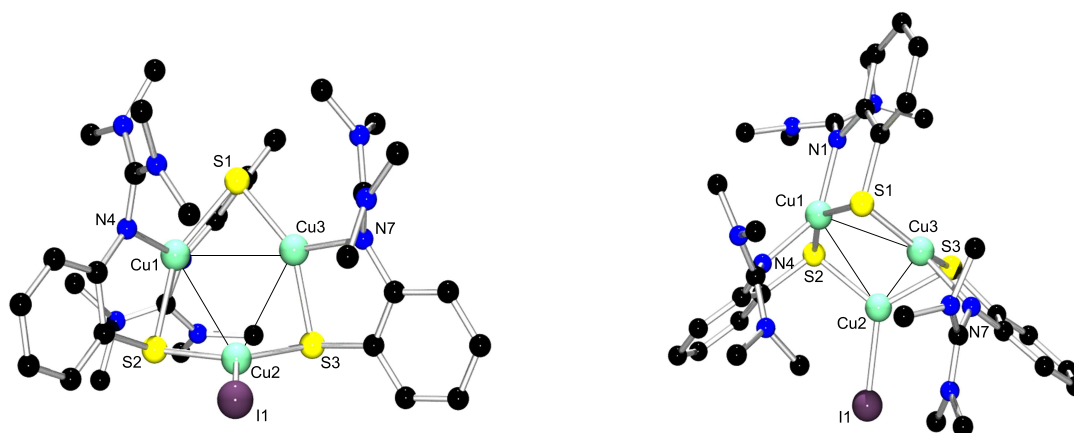


Abb. 6.19: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}] \cdot \text{MeCN}$ (C48) im Kristall (ohne Wasserstoffatome und MeCN).

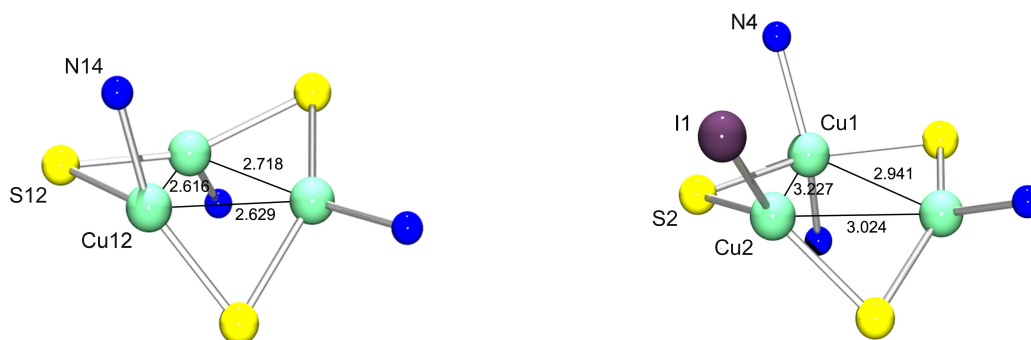


Abb. 6.20: Ausschnitt aus den Molekülstrukturen von **C47** (links) und **C48** (rechts). Die Cu-Cu-Abstände sind in Å angegeben.

von $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**) dar. Formal könnte **C47** durch die Oxidation von Cu12 mit einem halben Äquivalent I_2 in **C48** überführt werden (Abb. 6.20). Hierbei koordiniert das Iodid an das Cu2-Atom, während die verdrängte N-Donorgruppe (N14) (Abb. 6.20) eine neue Bindung zum benachbarten Cu1 aufbaut. Die beiden Cu^{I} -Atome besitzen weiterhin eine verzerrt trigonal-planare Koordinationsgeometrie mit einem NS_2 - (Cu3) bzw. IS_2 -Donorsatz (Cu2) (Abb. 6.19). Die Summe der Umgebungswinkel liegt an beiden Kupferatomen bei 359.0° , wobei das Cu2-Atom sehr einheitliche Ebenenwinkel auszeichnet (S2-Cu2-S3 : $116.27(5)$, I1-Cu2-S2 : $118.01(4)$, I1-Cu2-S3 : $125.11(4)$). Das Cu1-Atom mit der Oxidationsstufe +2 besitzt einen N_2S_2 -Donorsatz und einen Koordinationspolyeder zwischen verzerrt quadratisch-planar und verzerrt tetraedrisch. Der Diederwinkel der SCuN/SCuN -Ebenen liegt bei 49.0° mit einem mittleren S-Cu-N-Bindungswinkel von 87.4° . Die N-Cu-N bzw. S-Cu-S-Bindungswinkel betragen $144.7(1)$ bzw. $148.76(5)^\circ$ und deuten eine starke Verzerrung der quadratisch-planaren Ebene in Richtung einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung an. Die ebene $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Einheit zeigt im Vergleich zu der Cu_3^{I} -Einheit zwei wesentliche Unterschiede: (i) die Cu-Cu-Abstände sind mit 3.227 (Cu1-Cu2), 3.024 (Cu2-Cu3) und 2.941 Å (Cu1-Cu3) deutlich länger. (ii) die Cu-S-Cu-Bindungswinkel sind mit $82.23(4)$ (Cu1-S1-Cu2), $85.70(4)$ (Cu1-S3-Cu3) und $90.48(4)^\circ$ (Cu3-S2-Cu2) ebenfalls größer. Die Cu-Cu-Cu-Winkel zeigen dagegen mit 56.0 (Cu1-Cu2-Cu3), 58.0 (Cu2-Cu3-Cu1) und 65.5° (Cu2-Cu1-Cu3) keine größeren Unterschiede. Die Cu-S-Bindungslänge liegt mit durchschnittlich 2.226 Å (Cu2, Cu3) sowie 2.279 Å für das Cu^{II} -Atom (Cu1) im Bereich der Bindungslängen von **C47**. Beide Komplexe sind mit dem gemischtvalenten System $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ strukturell verwandt (vgl. Kap. 6.1.2). Der Cu_6S_6 -Kern besteht aus zwei $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-S})_3$ -Einheiten, die auch das Grundgerüst von **C47** und **C48** bilden. Ein Vergleich der Cu_3S_3 -Einheiten von **C47** und **C48** sowie der sechskernig aufgebauten Systeme zeigt jedoch wesentliche Unterschiede. Die Cu_3S_3 -Einheiten der sechskernigen Systeme besitzen eine Sesselstruktur (Abb. 6.21) in denen die

Kupferatome ein gleichseitiges Dreieck mit Cu-Cu-Abständen von 3.757 Å und Cu-Cu-Cu-Winkeln von 60° bilden. Deutliche Abweichungen liegen auch bei den Cu-S-Cu- und S-Cu-S-Bindungswinkeln mit 109.0 und 94.0° vor. Eine Dimerisierung des kationischen Teils von **C48** ($[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_3]^+$) unter Ausbildung von μ_3 -S-Brücken würde direkt zum gemischtvalenten Kation $\{[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_3]_2\}^{2+}$ (äquivalent zu $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$) führen, der auch experimentell zugänglich ist. Die Iodid-Atome könnten hierbei gleichzeitig als Anionen fungieren. Die Dimerisierung von **C47** würde rein formal die neutrale Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]_2$ ergeben. Experimentell wurde jedoch nur die Bildung der dreikernigen Spezies beobachtet.

Vergleichbar mit **C47** aufgebaute Kupfer-Komplexe mit einer Thiolat- und Stickstoff-Donorfunktion sind in der Literatur kaum zu finden. Van Koten beschreibt die Komplexe $[\text{Cu}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3]$ (**Kt1**)[175] und $[\text{Cu}_3(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{HCH}_3)\text{NMe}_2)_3]$ (**Kt2**)[176] mit den Liganden 2-(Dimethylamino)benzolphthiolat und 2-(1-(Dimethylamino)ethyl)benzolphthiolat. Beide Komplexe besitzen einen vergleichbaren Aufbau wie $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**): eine planare Cu_3^{I} -Einheit mit Thiolatbrücken ($\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Kern) sowie verzerrt trigonalplanar koordinierten Cu^{I} -Atomen (NS_2 -Donorsatz). Die verbrückenden Schwefelatome

Tabelle 6.36: Ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] der Komplexe **C47** und **C48**.

Komplex	Cu-N*	Cu-S*	C=N _{Gua} * [*]	Cu···Cu	ρ	
C47	2.057	2.260	1.332	2.616	0.971	
				2.629		
				2.718		
C48	2.032 ^a	2.226 ^a	1.341	2.941	0.993	
	1.985 ^b	2.279 ^b		3.024		
	2.537 ^c			3.227		
Komplex	N-Cu-S	S-Cu-S	Cu-S-Cu	Cu-Cu-Cu	S-Cu-I	N-Cu-N
C47	126.8(3)	145.5(1)	74.41	59.02(5)		
	123.4(3)	145.7(1)	70.44	62.43(6)		
	143.8(3)	126.2(1)	70.89	58.55(5)		
	88.76 ^d					
C48	125.58(10)	145.00(5)	82.23	65.50(2)	125.11(4)	140.65(14)
	89.40(10)	148.76(5)	90.48	56.0	118.01(4)	
	101.98(10)	116.27(5)	85.70	58.5		
	87.46 ^d					

* Mittelwert. ^a Mittlere Cu^{I} -N/S-Bindungslänge. ^b Mittlere Cu^{II} -N/S-Bindungslänge. ^c Cu^{I} -I-Bindungslänge. ^d Mittelwert des N-Cu-S-Bisswinkels.

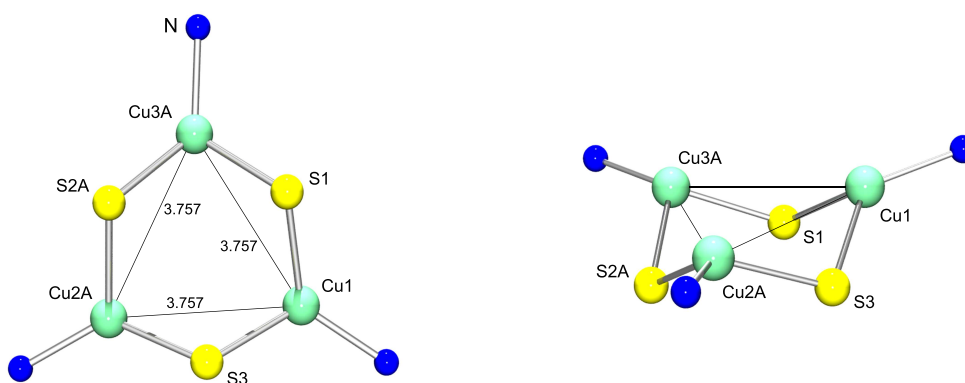


Abb. 6.21: Darstellung einer Cu_3S_3 -Einheit aus dem kationischen Grundgerüst $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ von **C39** (Atomabstände in Å).

liegen nicht in der planaren Kupferebene, sondern gemeinsam unter bzw. oberhalb der Ebene. Die strukturellen Parameter der Cu_3S_3 -Kerne sind vergleichbar mit **C47** und **C48** (Tab. 6.37). Eine Dimerisierung der dreikernigen Systeme konnten Koten et. al. ebenfalls nicht beobachten. Eine genaue Analyse der $\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Einheiten zeigte, dass die freien Elektronenpaare der μ -Schwefelatome, die eine Wechselwirkung zum Kupferatom der benachbarten $\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Ebene eingehen könnten, nicht in das Zentrum eines möglichen $\text{Cu}_6(\mu_3\text{-S})_6$ -Käfigs gerichtet sind. Eine Position außerhalb der $\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Ebenen minimiert abstoßende Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare untereinander, unterbindet jedoch gleichzeitig eine Dimerisierung bzw. eine mögliche Cu-S-Wechselwirkung. Diese Erklärung könnte auch für die beobachteten $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{L}^{\text{SN}})_3]_2$ -Systeme (vgl. Kap. 6.1.2) gelten, wobei hier die dimere Struktur nur auf die besondere Konstitution der Liganden zurückzuführen ist ohne bindende Wechselwirkungen zwischen den $\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Ebenen.

Neben van Koten synthetisierten Kaim et al. die Verbindung $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{MesS})_3(\text{Me}_4\text{phen})_2]$ (**Ka1**) mit dem Thiolat-Liganden 2,4,6-Trimethylphenylthiolat sowie den Stickstoff-Liganden 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin, der an zwei Cu^{I} -Atome koordiniert.[177] Der Aufbau der Cu_3S_3 -Einheit in **Ka1** passt besser zu **C47** im Vergleich zu **Ko1** und **Ko2**. Hier liegt nämlich ein μ -S-Atom in der Cu_3^{I} -Ebene, die weiteren zwei μ -S-Atome besetzen Positionen oberhalb bzw. unterhalb der Kupferebene. Die Cu-Cu-Abstände sind insgesamt etwas länger im Vergleich zu **C47**, jedoch liegen ebenfalls zwei kurze und ein langer Cu-Cu-Abstand vor mit fast gleichen Cu-Cu-Cu-Winkeln sowie deutlich kleineren Cu-S-Cu-Bindungswinkeln (Tab. 6.37). Deutliche Abweichungen liegen in der Koordinationsgeometrie der Kupferatome vor. Zwei Cu^{I} -Atome sind verzerrt tetraedrisch von einem N_2S_2 -Donorsatz koordiniert, das Dritte besitzt eine lineare (Cu-S-Cu-Bindungswinkel: $173.97(13)^\circ$) Koordinationsumgebung (S_2 -Donorsatz). Neben diesen drei Komplexen werden sechs weitere Komplexe mit $\text{Cu}_3(\mu\text{-S})_3$ -Einheiten beschrieben. Hier koordinieren jedoch neben den μ -S-Donorgruppen ein weiterer Thiolat-, [178] Thiophosphan-[153] oder

Tabelle 6.37: Bindungslängen, Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] von **Kt1**, **Kt2**, **Ka1**, **Fe1** und **Ho1**.

Komplex	Cu-N	Cu-S	Cu...Cu	N-Cu-S	S-Cu-S	Cu-S-Cu	Cu-Cu-Cu
Kt1	2.170(9)	2.198(1) 2.219(4)	2.696(1)	128.59(9)	141.58(4)	75.18(4)	60.0
Kt2	2.077(7)	2.231(2) 2.186(2)	2.828(1)	101.6(2)	128.44(8)	79.63(7)	60.0
Ka1	2.129(7)	2.410(3) 2.401(3) 2.160(3)	2.715(2) 3.014(2) 3.733(2)	102.2(2) 111.6(2) 136.4(2)	114.62(10) 115.23(10) 173.97(13)	72.67(9) 82.68(10) 111.94(10)	45.9 52.9 81.1
Fe1	2.267 ^a	2.332 ^b	4.197 3.881 3.286		92.60(7) 113.52(7) 115.68(7)	91.91(7) 112.48(7) 128.22(8)	47.8 61.1 71.1
Ho1		2.304 ^c 2.215 ^d 2.257 ^b	2.749(1) 2.751(1) 2.846(1)	3.881 3.286	123.9(1) 126.3(1) 126.9(1)	74.7(1) 74.8(1) 78.4(1)	58.8(1) 58.9(1) 62.3(1)

^a Mittelwert der Cu-P-Bindungslängen. ^b Mittelwert der Cu-S-Bindungslängen. ^c Mittelwert der langen Cu-(μ-S)-Bindungslängen. ^d Mittelwert der kürzen Cu-(μ-S)-Bindungslängen.

Phosphan-Ligand[179] an die Cu^I-Atome. Als Beispiele sind in Tabelle 6.37 die Verbindungen [Cu₃^I(S₂C₂H₄)₃][(Me₃NCH₂Ph)₂Na] (**Ho1**) von Holm et al. sowie [Cu₃^I(S-azo)₃(PPh₃)₄] (**Fe1**, 4-((4-(Diethylamino)phenyl)diazanyl)benzolphiolat) von Fenske et al. mit ausgewählten Strukturparametern aufgeführt.

Insgesamt ist [Cu₃^I(TMG_{ph}S)₃] (**C47**) ein seltener Vertreter einer kleinen Gruppe von dreikernigen thiolatverbrückten Cu₃^I-Komplexen. Das Ein-Elektronen-Oxidationsprodukt [Cu₂^ICu^{II}(TMG_{ph}S)₃I] ist der erste gemischtvalente thiolatverbrückte Cu₂^ICu^{II}-Komplex. Das aus **C48** ableitbare hypothetische Monokation [Cu₂^ICu^{II}(TMG_{ph}S)₃]⁺ ist formal das Monomer der sechskernigen Komplexkationen [Cu₂^ICu^{II}(Gua_{ph}S)₃]₂²⁺. Beide Verbindungen können als Bindeglieder zwischen den zweikernigen Thiolat-Komplexen (**C45**, **C46**) sowie den sechskernig aufgebauten Komplexen (**C39** - **C44**) angesehen werden.

6.3.3 Spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

UV/Vis-Spektren der Komplexe **C47** und **C48** wurden in Dichlormethan bei unterschiedlichen Konzentrationen ($c \sim 10^3 - 10^4$ mol/l) aufgenommen. Eine konzentrierte gelbe Lösung von **C48** zeigt bei 758 nm ($\epsilon = 924 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) einen schwachen Cu^{II} d-d-Übergang. Daneben liegen Absorptionsbanden bei 384 ($\epsilon = 6400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 286 (sh, $\epsilon = 66460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), und 240 nm ($\epsilon = 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vor, die einem S(σ)→Cu^{II}-, N(σ)→Cu^{II}- (oder

$\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ -) und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden können. Eine Absorptionsbande im nahen IR-Bereich, die auf eine mögliche Valenzdelokalisierung innerhalb des gemischtvalenten $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Kerns hindeuten würde, wird nicht beobachtet. Zusammen mit den strukturell klar identifizierten Cu^{I} - bzw. Cu^{II} -Atomen, die eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie besitzen, ist eine Einordnung der Verbindung zur Class I gemischtvalenter Systeme möglich (vgl. Kap. 6.1.6). Damit besitzt das Komplexkation $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]^+$ nicht nur vollkommen andere strukturelle Merkmale der Cu_3S_3 -Einheit, sondern auch deutlich abweichende spektroskopische und elektronische Eigenschaften im Vergleich zum entsprechenden Dimerisierungsprodukt $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$.

Die farblose Lösung von **C47** zeichnen nur Übergänge im kurzwelligen Bereich bei 235 ($\epsilon = 63000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 260 nm (sh, $\epsilon = 53600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aus. In der Literatur sind die spektroskopischen Eigenschaften von Cu^{I} -S(Thiolat)-Komplexen kaum beschrieben. So sind bei zwei polynuklearen Cu^{I} -Thiolat-Komplexen $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ -MLCT-Übergänge bei 253 sowie 273 und 300 nm identifiziert worden.[183] Damit könnte die beobachtete Absorptionsbande bei 260 nm ebenfalls einem $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ -MLCT-Übergang zugeordnet werden. Die Absorptionsbande bei 235 nm ist vermutlich ein ligandenzentrierter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=N-Guanidin-Doppelbindung.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden von $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur durchgeführt (c_{Komplex} : 0.001 mol/l, c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l; interner Standard: Fc). Das Cyclovoltammogramm von **C47** ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Es zeigt einen quasi-reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang mit einer Oxidations- und Reduktionswelle bei $E_{\text{ox}} = 0.080$ bzw. $E_{\text{red}} = -0.240$ V vs. NHE. Die Differenz der Spitzenpotentiale ($\Delta E = |E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}|$) liegt bei 0.320 V. Messungen bei verschiedenen Scangeschwindigkeit zeigten ebenfalls einen quasi-reversiblen Übergang. Die erhaltenen Ergebnisse können mit dem

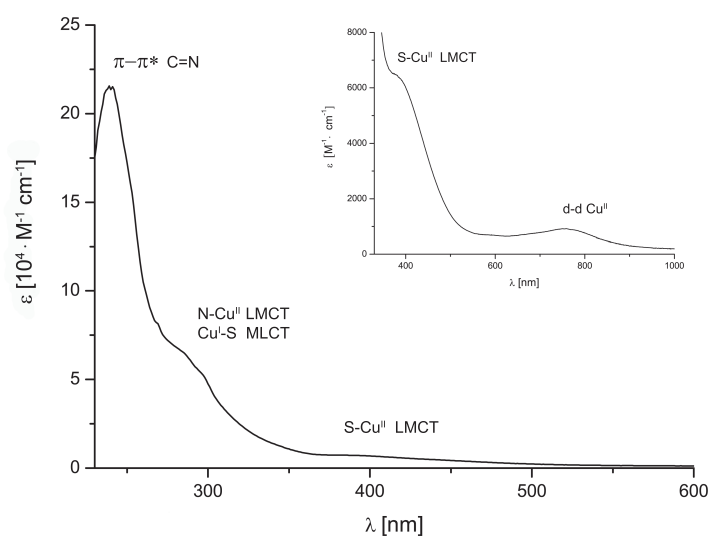


Abb. 6.22: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]\cdot\text{MeCN}$ (**C48**) in CH_2Cl_2 .

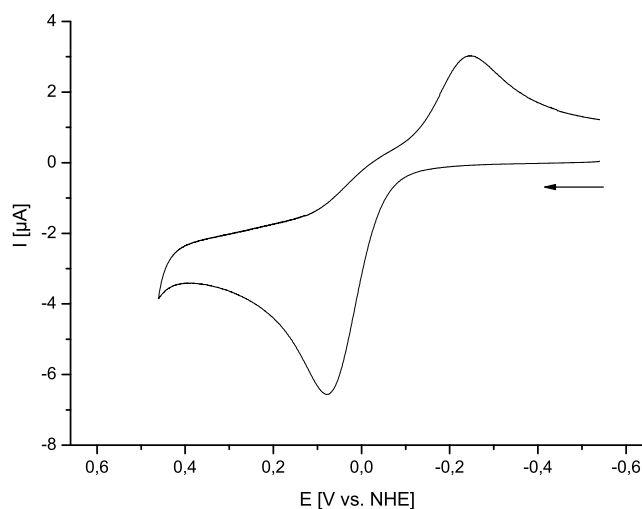
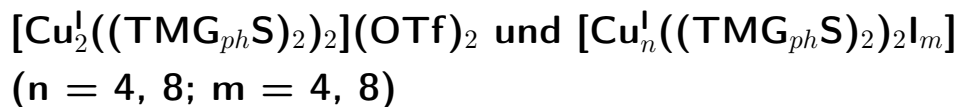


Abb. 6.23: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**) in CH_2Cl_2 ($v_s = 100 \text{ mV/s}$).

Übergang $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3] \leftrightarrow [\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]^+$ (**C47^{ox}**) interpretiert werden. Das Monokation **C47^{ox}** könnte hierbei aus der Verbindung $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}]$ durch Abspaltung von I^- hervorgehen. Die oxidative Umlagerung zwischen den beiden Spezies ist in Abbildung 6.20 dargestellt und wurde bereits diskutiert (Kap. 6.3.2). Untermuert wird diese Interpretation durch den quasi-reversiblen Übergang, der auf einen langsamen Elektronentransferprozess hindeutet und mit einem klassischen 'square-scheme' Mechanismus (erweiterter ECE-Mechanismus) beschrieben werden kann.[40b] Hierbei werden nach einzelnen Elektronentransferschritten koordinative Bindungen gebrochen sowie neu aufgebaut und größere strukturelle Änderungen in der Koordinationsgeometrie der beteiligten Metallzentren sind zu erwarten. Dieser Verlauf ist im Einklang mit der oxidativen Umlagerung zwischen den Komplexen **C47** und **C47^{ox}** bzw. **C48**.

6.4 Neuartige Disulfidkomplexe des Typs



6.4.1 Synthetische Aspekte

Die Synthese von neuartigen Cu^I-Disulfid-Komplexen gelang ausgehend von den Disulfid-Liganden (TMG_{ph}S)₂ (**L22-1**) sowie den zweizähligen Liganden TMG_{ph}SCPh₃ (**L6-1**). Die Umsetzung des Disulfid-Liganden mit [Cu(MeCN)₄]X (X = PF₆⁻, OTf⁻) in Acetonitril führte zu einer dunkelroten Lösung. Aus dem Ansatz **L22-1**/[Cu(MeCN)₄]OTf wurden nach mehrtägiger Diffusion von Diethylether in die gesättigte Komplexlösung rote Kristalle des Disulfid-Komplexes [Cu^I₂((TMG_{ph}S)₂)₂](OTf)₂ (**C49**) erhalten. Die Reaktion des Disulfid-Liganden mit CuI in Acetonitril führte zu Bildung eines roten Niederschlags. Aus der roten Mutterlauge konnten hellrote Kristalle der Verbindung [Cu^I₄((TMG_{ph}S)₂)₂(μ-I)₄]·2MeCN (**C51**) isoliert werden. Die Disulfid-Spezies [Cu^I₈((TMG_{ph}S)₂)₂(μ-I)₂(μ₃-I)₄(μ₄-I)₂] (**C50**) wurde ausgehend von den Liganden TMG_{ph}SCPh₃ und [Cu(MeCN)₄]PF₆ erhalten. Der Ansatz **L6-1**/[Cu(MeCN)₄]PF₆ (Verhältnis 1 : 2) in Acetonitril bei Raumtemperatur ergab eine grüne Lösung, aus der nach Diffusion von Diethylether oder durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels rote Kristalle von **C50** isoliert wurden. Als Nebenprodukt der Reaktion konnte N-Trityl-2-(tritylthio)anilin identifiziert werden. Das gleiche Nebenprodukt wurde ebenfalls bei der Synthese der sechskernigen Thiolat-Komplexe [Cu^I₄Cu^{II}₂(Gua_{ph}S)₆]X₂ beobachtet (Kap. 6.1.1). Die dargestellten Disulfid-Komplexe sind in Tabelle 6.38 zusammengestellt.

Die aliphatischen Disulfid-Liganden **L24-1** und **L24-2** zeigten ein vollkommen anderes Reaktionsverhalten. Umsetzungen mit CuX (X = Cl⁻, Br⁻) oder [Cu(MeCN)₄]X (X = PF₆⁻, OTf⁻) führten zu leicht gelben bis bräunlichen Lösungen. Aus zahlreichen Ansätzen unter Variation der experimentellen Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, stöchiometrische Verhältnisse) konnten keine einkristallinen Produkte erhalten werden.

Tabelle 6.38: Dargestellte Disulfid-Komplexe ausgehend von den Disulfid-Liganden **L22-1** und **L6-1**.

Komplex		Kristallsystem, Raumgruppe
[Cu ^I ₂ ((TMG _{ph} S) ₂) ₂](OTf) ₂	C49	orthorhombisch, Aba2
[Cu ^I ₈ ((TMG _{ph} S) ₂) ₂ (μ-I) ₂ (μ ₃ -I) ₄ (μ ₄ -I) ₂]	C50	monoklin, C2/c
[Cu ^I ₄ ((TMG _{ph} S) ₂) ₂ (μ-I) ₄]·2MeCN	C51	monoklin, C2/c

6.4.2 Beschreibung der Kristallstrukturen

 $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2](\text{OTf})_2$ (**C49**)

Der Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2](\text{OTf})_2$ (**C49**) kristallisiert in Form roter Kristalle in der Raumgruppe Aba_2 mit acht Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Das zweikernige Komplexkation $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2]^{2+}$ besitzt zwei $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ -Liganden, die chelatartig über die Disulfid-Schwefelatome an beide Cu^{I} -Atome koordinieren. Dabei formen die Kupferionen sowie die verbrückenden Schwefelatome einen $\text{Cu}(\text{RSSR})_2\text{-Cu}$ -Sechsring, der in einer 'Twist-Konformation' vorliegt (Abb. 6.24). Die Schwefelumgebung der Cu^{I} -Ionen wird durch zwei N_{Gua} -Donorfunktionen zu einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie komplettiert. Die NCuN - und SCuS -Ebenen schließen einen Diederwinkel von 73.0° ein, der deutlich vom idealtypischen Wert (90°) abweicht. Die Koordinationsgeometrie tendiert damit in Richtung quadratisch-planar. Die durchschnittlichen Tetraederwinkel von **Cu1** und **Cu2** liegen leicht erhöht bei 110.3° und damit nahe am idealtypischen Wert von 109.5° . Die Cu-S-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 2.288 \AA im Bereich von beobachteten Cu-Thioether und Cu-Thiolat-Bindungslängen ($2.20 - 2.40 \text{ \AA}$). Die mittleren Cu-N- und $\text{C}=\text{N}_{\text{Gua}}$ -Bindungslängen zeigen mit 2.022 und 1.349 \AA ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zu bereits diskutierten Kupfer-Guanidinkomplexen. Im Vergleich zum freien $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ -Liganden (**L22-1**) – mit $2.043(1) \text{ \AA}$ – ist die S-S-Bindung in **C49** mit durchschnittlich 2.138 \AA etwas länger. Der für organische Disulfid-Verbindungen charakteristische C-S-S-C-Torsionswinkel von $90^\circ[103]$ liegt im freien $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ -Liganden bei 83.8° (vgl. Kap. 3.2.1) und ist in **C49** auf durchschnittlich 105.7° aufgeweitet. Der Cu-S-S-Cu-Torsionswinkel ist dagegen deutlich kleiner und liegt im Mittel bei 54.2° .

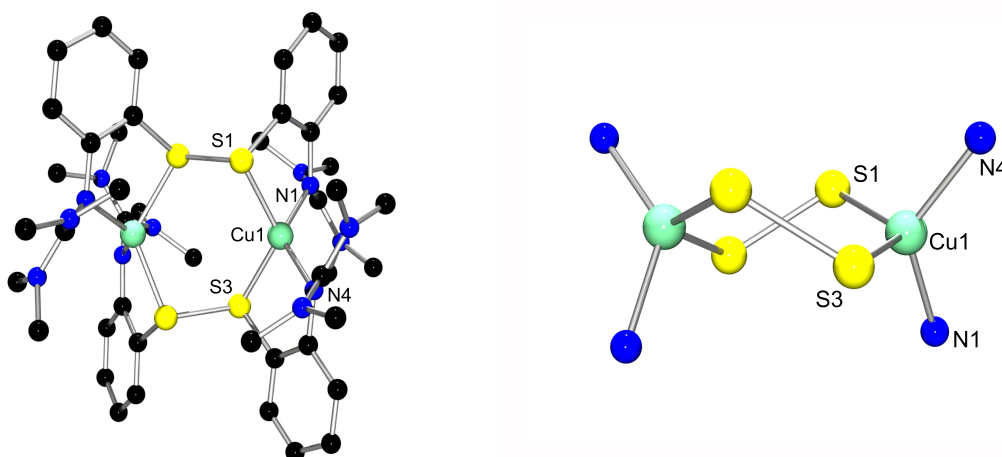


Abb. 6.24: Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2]^{2+}$ aus **C49** (links, ohne Wasserstoffatome). 'Twist-Konformation' des $\text{Cu}(\text{RSSR})_2\text{Cu}$ -Sechsrings (rechts).

Tabelle 6.39: Ausgewählte mittlere Bindungslängen und Atomabstände [\AA] von **C49**

Komplex	Cu-N	Cu-S	C=N	S-C	Cu...Cu	S-S	ρ
C49	2.022	2.288	1.349	1.778	3.940	2.138	1.000

Tabelle 6.40: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **C49**.

Komplex	N-Cu-N	S-Cu-S	S-Cu-N	S-Cu-N	C-S-S-C	τ^a
C49	133.4(2)	124.99(6)	86.9(1)	109.7(1)	103.2	51.7
	131.0(2)	125.17(6)	86.7(2)	121.3(1)	108.2	56.7
			86.2(1)	116.2(2)		
			86.5(1)	116.0(1)		

^a Cu-S-S-Cu-Torsionswinkel

In Kapitel 3.2.1 wurden bereits anhand der Molekülstrukturen der Guanidinliganden **L22-1** und **L22-2** mögliche $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen der S(d)-Orbitale mit dem π -System der Phenylringe diskutiert. Das Vorkommen von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen konnte jedoch aufgrund der Tatsache, dass die Phenylringe in den C-S-S-Ebenen liegen, ausgeschlossen werden (Mittelwerte der C-C-S-S-Torsionswinkel: 12.5° in **L22-1** und 5.0° in **L22-2**, vgl. Abb. 3.12 und Abb. 6.25, links). Die räumliche Lage der Phenylringe des koordinierenden Liganden zeigen jedoch ein umgekehrtes Bild (Abb. 6.25). Die Phenylringe stehen fast senkrecht zu den S-C-C-Ebenen (Mittelwerte der C-C-S-S-Torsionswinkel: 93.8° und 90.2°), so dass die Voraussetzung für das Auftreten von $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen (Ligand- π -Rückbindung) erfüllt wird.[104] Die Wechselwirkung zwischen den voll besetzten Kohlenstoff p_z -Orbitalen und leeren S(d)-Orbitalen führt zum Aufbau einer negativen Partialladung an beiden Disulfid-Schwefelatomen. Als Konsequenz wird eine längere

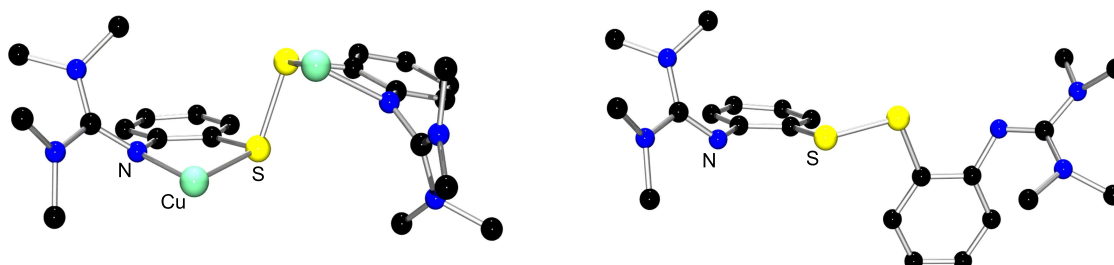


Abb. 6.25. Koordinierender $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ -Ligand aus der Molekülstruktur von **C49** (links, ohne Wasserstoffatome und OTf^- -Anionen). Molekülstruktur von **L22-1** (rechts, ohne Wasserstoffatome).

und damit etwas schwächere S-S-Bindung im Vergleich zum freien Liganden beobachtet (2.044(1) vs. 2.138(2) Å). Daneben führt die Koordination der Disulfid-Gruppe selbst sowie eine mögliche Cu(dπ)-S(dπ)-Rückbindung ebenfalls zur Schwächung der S-S-Bindung. Die beschriebenen Effekte (π-Rückbindung: ligandbasiert und koordinativ) könnten die Disulfid-Bindung additiv schwächen und mögliche Redoxprozesse (Disulfid ↔ Thiolat) oder nucleophile Angriffe erleichtern.[181a] Im Vergleich mit literaturbekannten Disulfid-Komplexen zeigt **C49** damit eine etwas längere S-S-Bindung, die ansonsten in einem Längenbereich von 2.040 bis 2.107 Å (vgl. Tab. 6.41) variiert. Dabei handelt es sich – bis auf eine Ausnahme im Fall von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{14})](\text{PF}_2\text{O}_2)_2$ von Long et al.[181b] mit zusätzlichen $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen – um Komplexe mit aliphatischen Disulfid-Gruppen, so dass $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen ausgeschlossen sind. Insgesamt sind in der Literatur nur wenige Kupfer(I)-Disulfid-Komplexe beschrieben. Neben acht zweikernigen Vertretern[48d, e, 51, 181] (Tab. 6.41 und Abb. 6.26) wurden auch einige kettenförmig aufgebaute Kupfer(I)-Komplexe strukturell charakterisiert.[182] Die zweikernigen Kupfer(I)-Komplexe können je nach Anzahl und Anordnung der koordinierenden Disulfid-Gruppen in fünf Klassen eingeteilt werden. Zweikernige Komplexe sind in die Strukturtypen **A**, **B** und **C** eingeteilt. Die kettenförmig aufgebauten Disulfid-Komplexe sind in den Strukturtypen **D** und **E** zusammengefasst (vgl. Abb. 6.26). Für die Strukturtypen **B**, **C** und **E** sind Literaturbeispiele sehr selten. Neben dem Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{10})](\text{ClO}_4)_2$ von Itoh et al.[48e, d], der zum Strukturtyp **C** zählt, existieren für den Typ **B** - Verbindung **C49** – nur drei Beispiele, davon ein Cu^I-Komplex sowie zwei Cu^{II}-Komplexe von Schugar et al. mit makrozyklischen Liganden.[183] Bei den Cu^I-Komplex handelt es sich um $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{18})_2](\text{BF}_4)_2$ (L^{18} = Bis-[2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]disulfid) von Seff et al.[181a] Strukturverwandt ist mit **C49** der kettenförmig aufgebaute Komplex $[\text{Cu}_2(\text{EtSSEt})_2\text{Cl}_2]_n$ von Bränden mit dem Liganden 1,2-Diethyldisulfid und einer Cu(RSSR)₂Cu-Einheit.[182d] In beiden Komplexen besitzen die Kupferatome eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie (N₂S₂-Donorsatz bzw. S₂Cl₂-Donorsatz). Kupfer(I)-Komplexe mit aromatischen Disulfid-Liganden (Typ **C-2**) sind in der Literatur nicht bekannt. Interessanterweise zeigt der Komplex von Seff et al. ähnliche strukturelle Eigenschaften wie **C49**: eine 'Twist-Konformation' des Cu(RSSR)₂-Cu-Sechsrings, vergleichbare C-S-S-C- bzw. Cu-S-S-Cu-Torsionswinkel (106.3(13)°/ 61.5(4)°) und Cu-S- sowie Cu-N_{Amin}-Bindungslängen und eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie mit einer Tendenz in Richtung quadratisch-planar (Diederwinkel der SCuS- und NCuN-Ebenen. Cu1: 72.8°, Cu2: 71.9°). Die S-S-Bindungslänge ist dagegen – wie für aliphatische S-S-Bindungen erwartet – kürzer (2.084(9) vs. 2.138(2) Å). Der Cu-Cu-Abstand zeigt mit 4.008 Å keine signifikante Abweichung zu **C49**. Im Vergleich mit den übrigen Disulfid-Komplexen liegen die Cu-Cu-Abstände bis auf drei Komplexe, die zusätzlich zu einer Disulfid-Brücke eine μ-Chlorid ($[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{13})\text{Cl}]\text{CuCl}_2$, $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_2]_n$) bzw. μ-Iodid-Brücke ($[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{15})\text{I}_2]_n$) besitzen, zwi-

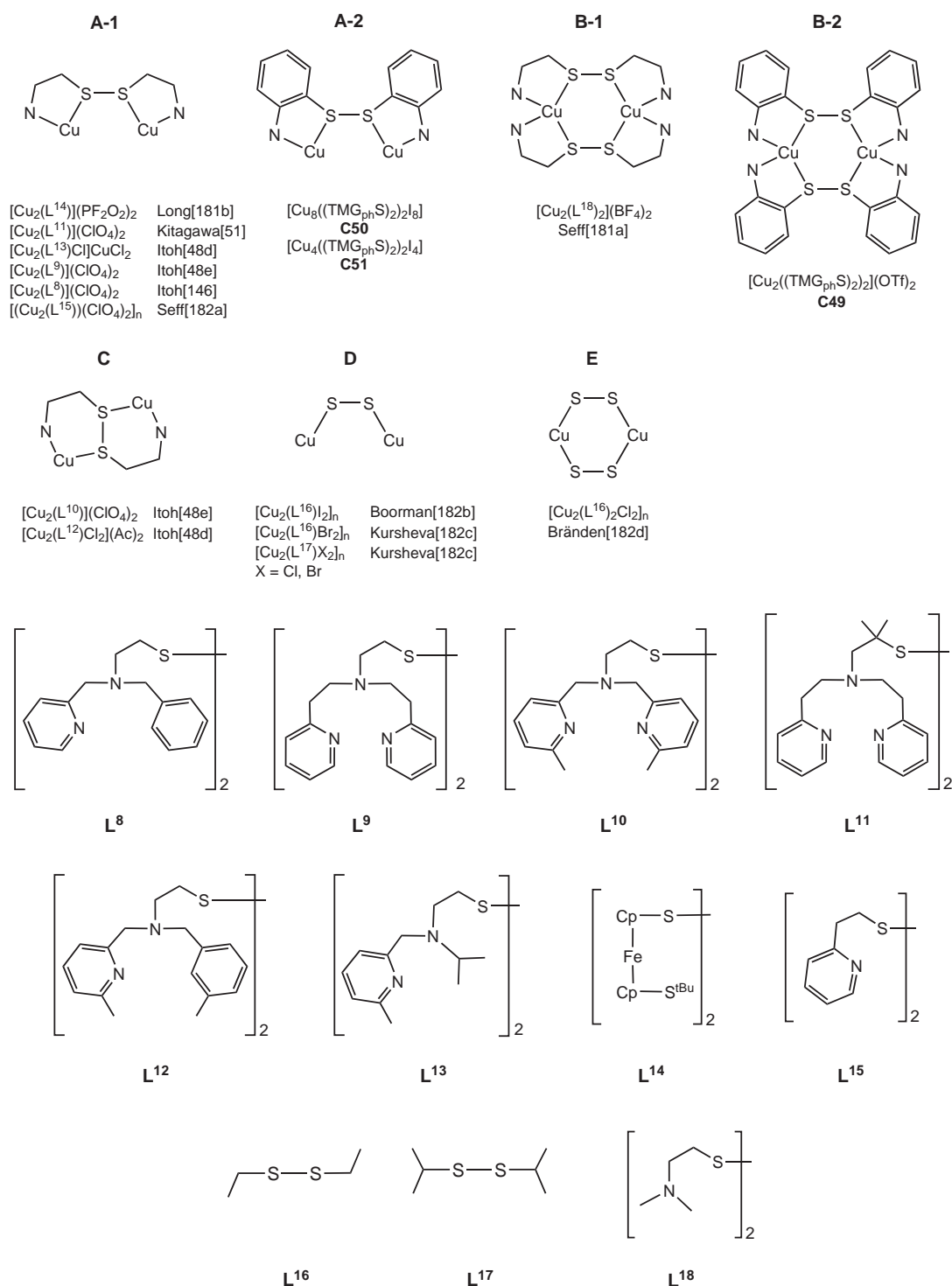


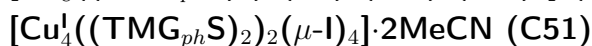
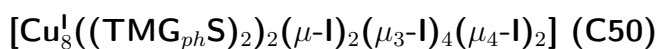
Abb. 6.26: Übersicht über literaturbekannte Kupfer(I)-Disulfid-Komplexe mit den Strukturmotiven **A** bis **E**.

Tabelle 6.41: Ausgewählte Strukturparameter ($[\text{Å}]/[^\circ]$) literaturbekannter $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{RSSR})]^{2+}$ - und $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{RSSR})_2]^{2+}$ Disulfid-Komplexe.

Komplex	Cu-N _{py} [*]	Cu-N _{Amin} [*]	Cu-S [*]	Cu···Cu	S-S	C-S-S-C	τ
C49	2.022 ^a		2.288	3.940	2.138(2)	103.2	51.7
						108.2	56.7
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^8)(\text{A})_2]^b(\text{PF}_6)_2$	2.029	2.157	2.283	4.268(1)	2.074(2)	96.79	65.3
					2.068(8)	106.7(13)	59.9(4)
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^9)](\text{ClO}_4)_2$	2.001	2.112	2.253	3.910	2.068(2)	82.2	
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{10})](\text{ClO}_4)_2$	2.021	2.159	2.195		2.081(2)	64.4	
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{11})](\text{ClO}_4)_2$	2.001	2.177	2.240	4.035(3)	2.088(7)	109.5(10)	46.6(3)
				4.081(3)	2.070(2)	103.0(9)	51.8(3)
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{12})\text{Cl}_2](\text{Ac}^b)_2$	2.063	2.243	2.357	4.108(1)	2.070(1)	84.5	80.6
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{13})\text{Cl}]\text{CuCl}_2$	1.999	2.253	2.268	3.503(1)	2.077(1)	112.2	46.5
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{14})](\text{PF}_2\text{O}_2)_2$	2.084 ^c		2.290	3.866	2.107(2)	81.4	47.5
			2.248 ^d				
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{15})(\text{ClO}_4)_2]_n$	2.039		2.321		2.0807(9)	59.73(13)	92.8(1)
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{16})_2\text{Cl}_2]_n$	2.320 ^{*e}		2.340	3.220	2.040(2)	97.7	
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{16})\text{I}_2]_n$	2.662 ^{*f}		2.335	2.756(3)	2.063(5)	95.6(10)	
$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{18})_2](\text{BF}_4)_2$		2.130	2.299	4.008	2.084(9)	105.9(13)	63.1(4)
					2.068(8)	106.7(13)	59.9(4)

* Mittelwert. ^a Cu-N_{Gua}-Bindungslänge. ^b A = MeCN, Ac = Aceton. ^c Cu-O(PF₂O)-Bindung. ^d Cu-S^tBu-Bindung. ^e Cu-Cl-Bindungslänge. ^f Cu-I-Bindungslänge.

schen 3.886 und 4.108(1) Å. Signifikante Abweichungen der Cu-S- und Cu-N-Bindungslängen der Disulfid-Komplexe untereinander sowie im Vergleich mit **C49** sind nicht vorhanden.



Die Komplexe **C50** und **C51** kristallisieren in Form roter monokliner Kristalle in der Raumgruppe C2/c mit vier Moleküleinheiten in der Elementarzelle. Komplex **C50** besitzt eine neutrale Cu₈I₈-Einheit mit acht Cu^I-Atomen, die entweder von einem NSI₂- oder I₄-Donorsatz verzerrt tetraedrisch koordiniert werden. **C51** zeichnet eine neutrale Cu₄I₄-Einheit mit vier verzerrt tetraedrisch koordinierten Cu^I-Atomen (NSI₂-Donorsatz) aus. In den Tabellen 6.42 und 6.43 sind wichtige Strukturparameter der Komplexe aufgeführt. Die Diederwinkel der NCuS/ICuI-Ebenen liegen im Komplex **C50** bei 83.0° und sind damit gegenüber dem idealtypischen Wert von 90° leicht erniedrigt. Die Cu^I-Metallzentren besitzen einen I₄-Donorsatz und kleinere Diederwinkel, die im Durchschnitt bei 73° liegen.

Tabelle 6.42: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Komplexe **C50** und **C51**.

Komplex	Cu-I	Cu-N*	Cu-S*	C=N _{Gua} *	S-C	S-S	ρ
C50	2.594 ^a 2.648 ^b 2.695 ^c	2.052	2.351	1.318	1.778(5)	2.110(2)	1.035
C51	2.601	2.103	2.363	1.319	1.778(4)	2.102(1)	0.966

* Mittelwert. ^a Mittlere Cu-(μ -I)-Bindungslänge. ^b Mittlere Cu-(μ_3 -I)-Bindungslänge. ^c Mittlere Cu-(μ_4 -I)-Bindungslänge.

Tabelle 6.43: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Komplexe **C50** und **C51**.

Komplex	N-Cu-S	N-Cu-I	S-Cu-I	Cu-I-Cu	C-S-S-C	τ^*
C50	85.89(10)	125.05 ^a 118.9 ^b 105.48 ^c	110.12 ^a 115.86 ^b 113.80 ^c	68.19 ^a 66.24 ^b 105.74 ^b 64.59 ^c 108.67 ^c	72.7	94.1
C51	85.16(9)	114.30(9)	108.36(3)	88.43(3)	72.2	95.4

* Cu-S-S-Cu-Torsionswinkel. ^a Mittlerer N-Cu-(μ -I)-Bindungswinkel. ^b Mittlerer N-Cu-(μ_3 -I)-Bindungswinkel. ^c Mittlerer N-Cu-(μ_4 -I)-Bindungswinkel.

Die durchschnittlichen Tetraederwinkel liegen einheitlich bei 109.1 (Cu1), 109.4 (Cu2), 109.8 (Cu3) und 109.5° (Cu4) und variieren in einem Bereich von 85.9(10) bis 125.05(11)° (Cu1, Cu2) sowie 96.7(10) bis 129.9(10)° (Cu3, Cu4). Die Molekülstruktur von **C50** ist in Abbildung 6.27 dargestellt. Die Cu^I-Atome bilden zusammen mit den Schwefel-Atomen der Disulfid-Einheiten zwei sesselförmig aufgebaute Cu₄S₂-Einheiten (links, Abb. 6.28). Der Cu3-Cu3A-Abstand beträgt dabei 2.617(1) Å und liegt im Bereich von Cu-Cu-Wechselwirkungen. Die weiteren Cu-Cu-Abstände sind mit 2.670(1) (Cu1-Cu3), 2.908(1) (Cu2-Cu4) und 2.909(1) Å (Cu3-Cu4) deutlich länger. Die μ -, μ_3 - und μ_4 -Iodid-Atome verbrücken einzelne Kupferatome miteinander und besetzen dabei die Ecken eines verzerrten Würfels (rechts, Abb. 6.28). In **C51** variieren die Tetraederwinkel in einem Bereich von 84.92(9) bis 124.5(8)°, liegen jedoch im Mittel bei 108.8° für Cu1 und 109° für Cu2. Die Diederwinkel der NCuS/ICuI-Ebenen liegen an beiden Kupferatomen bei 80.0°. Die Molekülstruktur von **C51** ist in Abbildung 6.29 dargestellt. Die vier Cu^I-Atome werden von je einem S- und N- sowie zwei μ -Iodid-Atomen koordiniert. Die Aufbau der Cu₄I₄(RSSR)₂-Einheit ist mit der Adamantan-Struktur verwandt. Die in der Adamantan-Struktur sesselförmig aufgebauten C₆-Sechsringe werden durch die Disulfid-Einheiten zu einem siebengliedrigen Cu₃I₂(RSSR)-Zyklus aufgeweitet (rechts, Abb. 6.29). Die Cu-I-Cu-

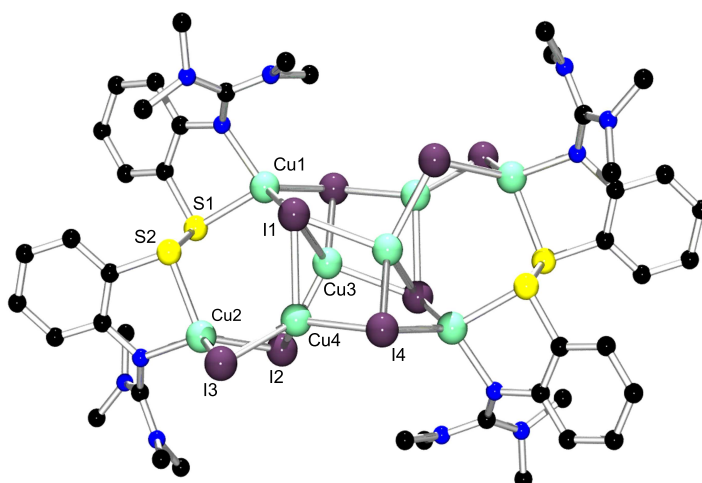


Abbildung 6.27: Molekülstruktur von **C50** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

sowie Cu-S-S-Bindungswinkel liegen sehr einheitlich im Durchschnitt bei 88.43 bzw. 95.0°. Die N-Cu-I-Bindungswinkel variieren im Bereich von 104.10(8) bis 124.50(8)°. Die Komplexe **C50** und **C51** sind strukturell eng miteinander verwandt. So führt das Entfernen der $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I}_{4/4A})_2(\mu_4\text{-I}_{1/1A})_2]$ -Einheit aus dem Komplex **C50** zu dem vierkernigen Komplex **C51** mit verbrückenden μ -Iodid-Atomen. Im Vergleich untereinander sowie mit dem Komplex **C49** sind keine signifikanten Abweichungen der der Cu-S-, Cu-N sowie C=N_{Gua}-Bindungslängen zu verzeichnen. Die Faltung der Disulfid-Liganden ist vergleichbar mit **C49**, ebenso die C-C-S-S-Torsionswinkel (**C50**: 82.0°, **C51**: 82.0° (av)), die für $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen (Ligand- π -Rückbindung) sprechen. Die S-S-Bindungslänge ist mit 2.110(2) und 2.102(1) Å kaum kürzer im Vergleich mit **C49** (2.138(2) Å). Größere Unterschiede liegen bei den C-S-S-C- und Cu-S-S-Cu-Torsionswinkeln. Während sie in **C50** und **C51** einheitlich im Durchschnitt bei 72 bzw. 94.6° liegen, kehren sich die Größenordnungen in **C49** um. Hier ist der Mittelwert der C-S-S-C-Torsionswinkel mit 105.7° deutlich größer im Vergleich zum Cu-S-S-Cu-Torsionswinkel mit durchschnittlich 54.2°. In der Literatur sind vergleichbar aufgebaute Kupfer-Disulfid-Komplexe mit Halogenid-Co-Liganden

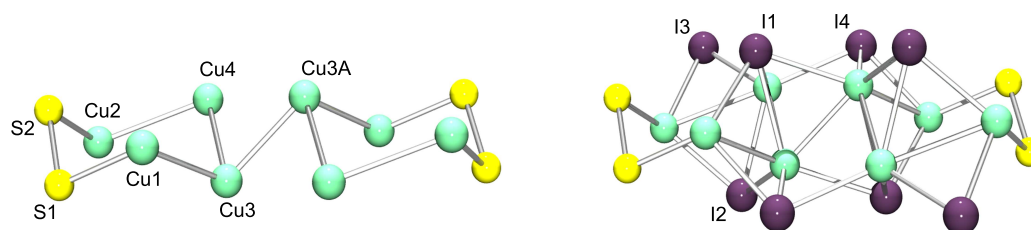


Abb. 6.28: Sesselförmige Cu_4S_2 -Einheiten ohne (links) und mit (rechts) verbrückenden Iodid-Atomen in **C50**.

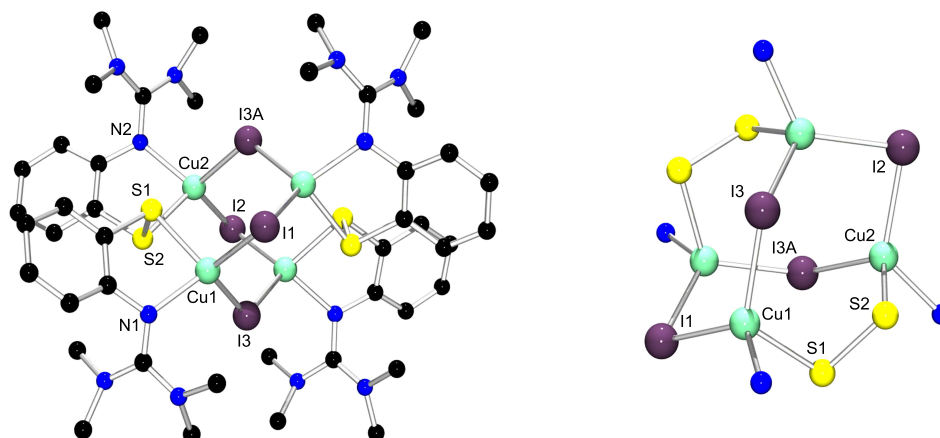


Abb. 6.29: Molekülstruktur von **C51** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und MeCN).

nicht bekannt. Die einzigen Vertreter mit Iodid-, Chlorid- und Bromid Co-Liganden besitzen einen kettenförmigen Aufbau (vgl. Abb. 6.26). Die Verbindungen **C50** und **C51** sind damit die ersten Vertreter aus einer kleinen Gruppe bekannter Disulfid-Komplexe mit mehr als zwei Kupferatomen.

6.4.3 Spektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen

Eine verdünnte Lösung von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2](\text{OTf})_2$ (**C49**) in Dichlormethan ist intensiv gelb gefärbt (Abb. 6.30). Konzentrierte Lösungen besitzen dagegen eine rote Farbe. Das UV/Vis-Spektrum zeichnet eine charakteristische $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}(\sigma^*)$ - oder $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}(d\pi)$ MLCT-Absorptionsbande bei 415 nm ($\epsilon = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aus. Ligandzentrierte Übergänge konnten in diesem Bereich durch Vergleich mit dem UV/Vis-Spektrum des reinen Liganden (276 nm, $\epsilon = 31400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und 236 nm, $\epsilon = 45300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ausgeschlossen werden. Die Absorptionsbande bei 286 nm ($\epsilon = 32370 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kann einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb der C=N-Guanidin-Doppelbindung oder der S-S-Bindung des Disulfids zugeordnet werden. Messungen an Kupfer(I)-Komplexen ohne Disulfid-Gruppen (vgl. Kap. 4.7.1) zeigen ebenfalls einen Übergang zwischen 270 - 290 nm. Ein $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb der S-S-Bindung kann damit eher ausgeschlossen werden. Die C=N-Guanidin-Doppelbindung zeigt einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 235 nm ($\epsilon = 64200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in Übereinstimmung mit anderen Kupfer(I)-Guanidinkomplexen (Abb. 6.30). Die Komplexe **C50** und **C51** zeichnen vergleichbare spektroskopische Eigenschaften aus. **C50** besitzt eine $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}(\sigma^*)$ - oder $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}(d\pi)$ -MLCT-Absorptionsbande bei 400 nm (MeCN, $\epsilon = 4460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In **C51** liegt der Übergang bei 406 nm (CH_2Cl_2 , $\epsilon = 5900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Für die meisten literaturbekannten Disulfid-Komplexe (Tab. 6.41) sind die spektroskopischen Daten nicht angegeben bzw. die Spektren zeigen keine $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ MLCT-Absorptionsbande. Im Fall von

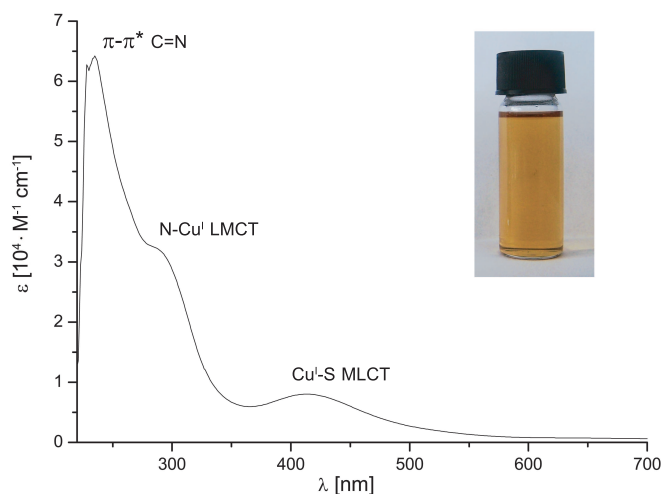


Abbildung 6.30: UV/Vis-Spektrum von **C49** in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{11})](\text{ClO}_4)_2$ von Long et al. konnte eine $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ MLCT-Absorptionsbande bei 300 nm ($\epsilon = 10900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) identifiziert werden. In den Komplexen $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^8)_2](\text{BF}_4)_2$ und $[(\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{15}))(\text{ClO}_4)_2]_n$ von Seff et al. wird eine MLCT-Übergang bei 296 bzw. 290 nm diskutiert. Im Vergleich dazu zeigt **C49** eine Rotverschiebung der MLCT-Absorptionsbande um ca. 100 nm.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden von **C49** in Dichlormethan durchgeführt. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme zeigen keine Oxidation der Cu^{I} -Ionen bzw. eine mögliche Reduktion des koordinierenden Disulfid-Liganden. Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie der Cu^{I} -Ionen sowie der sterische anspruchsvolle Disulfid-Ligand stabilisieren damit sehr gut die Kupfer(I)-Oxidationsstufe. Elektrochemische Studien literaturbekannter Disulfid-Komplexe sind kaum vorhanden. So berichten Itoh et al. nur am Rande von der Redoxaktivität der Komplexe $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^9)](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{10})](\text{ClO}_4)_2$ mit den tripodalen Liganden L^9 und L^{10} (Abb. 6.26). Beide Komplexe besitzen jeweils einen Oxidationspeak bei 0.85 bzw. 0.95 V und einen Reduktionspeak bei 0.29 bzw. 0.12 V vs. Ag/AgNO_3 . Eine Diskussion und Zuordnung der Übergänge erfolgte jedoch nicht.

6.5 Synthese von Thiolat- und Disulfidkomplexen: Reaktionsmechanismen

Die Synthese der beschriebenen Thiolat- und Disulfid-Komplexe geht von zwei Liganden-
gruppen aus: den Disulfid-Liganden (Gua_{ph}S)₂ (**L22-1**, **L22-2**) sowie den Trityl-Liganden
 $\text{Gua}_{ph}\text{SCPh}_3$ (**L6-1**, **L6-2**). Die Umsetzung dieser Liganden mit Kupfer(I)-Salzen führ-
te zum 2-(Guanidino)benzolthiolat ($\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$), welches als zweizähliger Chelat-Ligand
Kupfer-Thiolat-Komplexe stabilisiert (Abb. 6.31). Die Bildung des 2-(Guanidino)ethan-
thiolats ($\text{Gua}_{et}\text{S}^-$) ausgehend von den aliphatischen Guanidinliganden (Gua_{et}S)₂ (**L23-1**,
L23-2) und $\text{Gua}_{et}\text{SCPh}_3$ (**L10-1**, **L10-2**) wurde nicht beobachtet.

Für die Bildung von $\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$ konnten mehrere Wege identifiziert werden, die zu un-
terschiedlichen Kupfer-Thiolat-Komplexen führten. Der einfachste Fall geht von einer
reduktiven Spaltung der Disulfid-Liganden sowie eine Oxidation der eingesetzten Cu^{I} -
zu Cu^{II} -Ionen aus. Dieser Mechanismus führt zu einer quantitativen Bildung der zwei-
kernigen thiolatverbrückten Komplexe [$\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2$] (**C45**, **C46**) mit charakteris-
tischen $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergängen (Disulfid-Route **A**, Abb. 6.32). Eine vergleichbare
Disulfid-Spaltung und die Bildung der entsprechenden Kupfer-Thiolat-Komplexe mit drei-
zähligen N_2S -Thiolat-Liganden beobachtete Itoh et al.[48d, e] Die Disulfid-Route **B** führt
zum dreikernigen Komplex [$\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3$] (**C47**). Die Umsetzung der Disulfid-Liganden
mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{SPh}$ – wobei das Thiophenolat gleichzeitig als Ligand und Reduktionsmittel fun-
gieren kann – führt vermutlich nur partiell zu einer Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion.
Als Ergebnis wird Diphenyldisulfid und der $\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$ -Ligand gebildet, welches mit Cu^{I} -
Ionen zum Komplex **C47** reagiert. Die Bildung des gemischtvalenten Komplexkations
[$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3$]⁺ (in **C48**) läuft vermutlich über die Disulfid-Route **C**. Hierbei wird

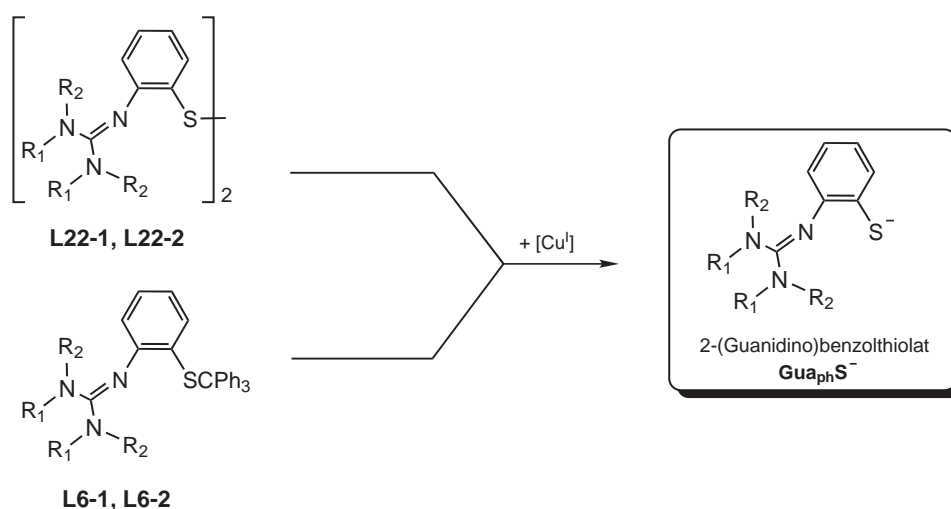


Abb. 6.31: Schematische Spaltung der Disulfid- sowie Trityl-Liganden zum
2-(Guanidino)benzolthiolat ($\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$).

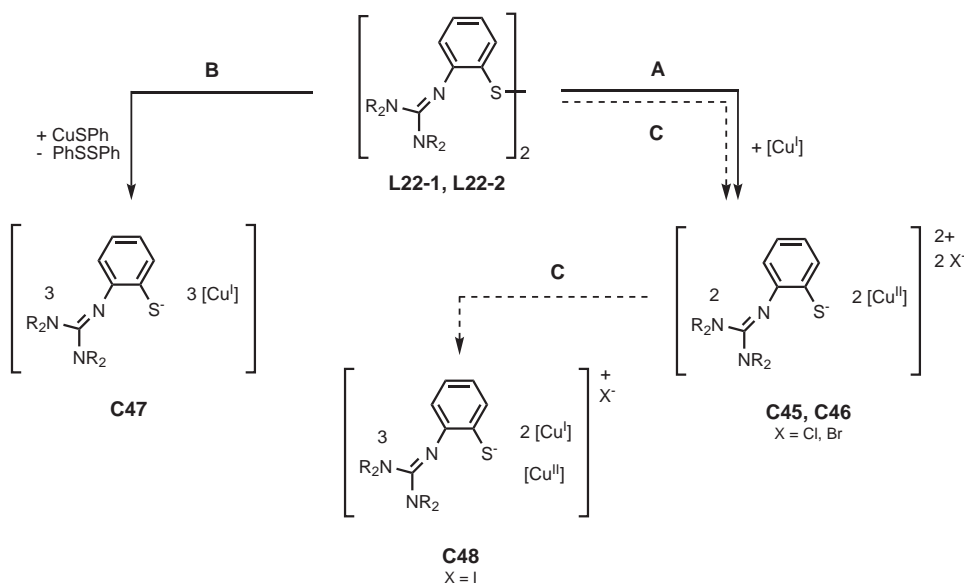


Abb. 6.32: Synthese von Kupfer-Thiolat-Komplexe ausgehend von den Disulfid-Liganden $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2$.

die $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{RS}^-)_2]^{2+}$ -Spezies (analog zur Disulfid-Route **A**) nur partiell entstehen, so dass zusammen mit den verbleibenden Cu^{I} -Ionen das Komplexbildung gebildet werden kann. Der Reaktionsweg für die Bildung des Komplexkations $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$ muss drei Kriterien erfüllen: (i) eine partielle Oxidation von Cu^{I} zu Cu^{II} , (ii) eine ausreichende Bildung des Thiolat-Liganden ($\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$), (iii) eine plausible Erklärung für die Bildung des erhaltenen Nebenproduktes N-Trityl-2-(tritylthio)anilin. Unter Berücksichtigung dieser Kriterien ist ein möglicher Reaktionsmechanismus in Abbildung 6.33 schematisch dargestellt. Hierbei wird der Trityl-Ligand sowohl homolytisch wie auch heterolytisch gespalten. Eine homolytische Spaltung führt über Thiyl-Radikale zum Disulfid $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$, welches partiell das eingesetzte Cu^{I} zu Cu^{II} oxidiert. Die gebildeten Triphenylmethan-Radikale reagieren vermutlich mit dem überschüssigen Anteil des Trityl-Liganden im Zusammenspiel mit einer radikalischen H-Abstraktion von einer Methyl-Gruppe der Guanidinfunktion zum Nebenprodukt N-Trityl-2-(tritylthio)anilin (Abb. 6.33). Ein weiteres indirektes Nebenprodukt dieser Reaktion konnte mittels NMR nach der Aufarbeitung der Kristallisationsansätze identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um die entsprechenden Harstoffe, die vermutlich aus den Abbauprodukten (AP_{Gua}) der Gaundinfunktion und Feuchtigkeitsspuren gebildet wurden (Abb. 6.33).

Erste Hinweise für den postulierten Mechanismus folgten direkt aus dem Syntheseweg der gemischtvalenten sechskernigen Systeme. Die Umsetzung der Trityl-Liganden mit $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ (Verhältnis: 1 : 0.5, $\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{OTf}^-$) in Acetonitril führten zu schwach rötlichen Lösungen, die sofort die Farbe nach tiefgrün wechselten. Verdünnte Lösungen sowie kleinere Ansätze (Ansatz: 1/10 mmol, Verhältnis L : S = 2 : 1) ergaben ebenfalls rote Lösungen. Diese Umsetzungen wurden spektroskopisch verfolgt und

zeigten im Verlauf der Reaktion die Bildung einer intensiven Bande bei 415 nm, in Übereinstimmung mit dem beobachteten $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ MLCT-Übergang im Disulfid-Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)(\text{OTf})_2]$ (**C49**). Die Zugabe von Chlorid-Ionen zu den roten Lösungen führte zu blauen Lösungen der Thiolat-Spezies **C46**, die ebenfalls spektroskopisch eindeutig charakterisiert wurde. Weitere Hinweise für die Möglichkeit einer Disulfid-Bildung ausgehend von Trityl-Liganden konnten aus der Reaktion von CuI mit $\text{TMG}_{ph}\text{SCPh}_3$ erhalten werden. Die Umsetzung führte zum Disulfid-Komplex $[\text{Cu}_8^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2\text{I}_8]$ (**C50**) der kristallographisch charakterisiert wurde. Daneben wurde auch bei dieser Reaktion die Bildung des Nebenproduktes N-Trityl-2-(tritylthio)anilin beobachtet, was auf einen vergleichbaren Reaktionsweg zu den Umsetzungen mit $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{ClO}_4^-, \text{OTf}^-$) hindeutet. Eine gemischtvalente sechskernige Spezies konnte aus dieser Reaktion jedoch nicht isoliert werden. Die Umsetzung der Trityl-Liganden mit $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ (Verhältnis: 1 : 0.5, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) in Acetonitril führte sofort zu dunkelgrünen Lösungen, aus denen ebenfalls gemischtvalente Sechskerner erhalten wurden. Der spektroskopisch verfolgte Reaktionsverlauf verdünnter Lösungen (Ansatz: 1/10 mmol, Verhältnis L : S = 2 : 1) lieferte in dem Fall Hinweise auf die Bildung der zweikernigen Thiolat-Spezies **C46** und **C47**. Hier erfolgt vermutlich intermediär ebenfalls die Bildung des Disulfid-Liganden $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$, welcher koordinativ im Komplex **C49** vorliegt. Die Anwesenheit der Halogenid-Ionen führt jedoch sofort zur Disulfid-Spaltung und zur Bildung der beobachteten Thiolat-Spezies.

Insgesamt konnte damit die intermediäre Bildung einer Disulfid-Spezies (**C49**) detektiert

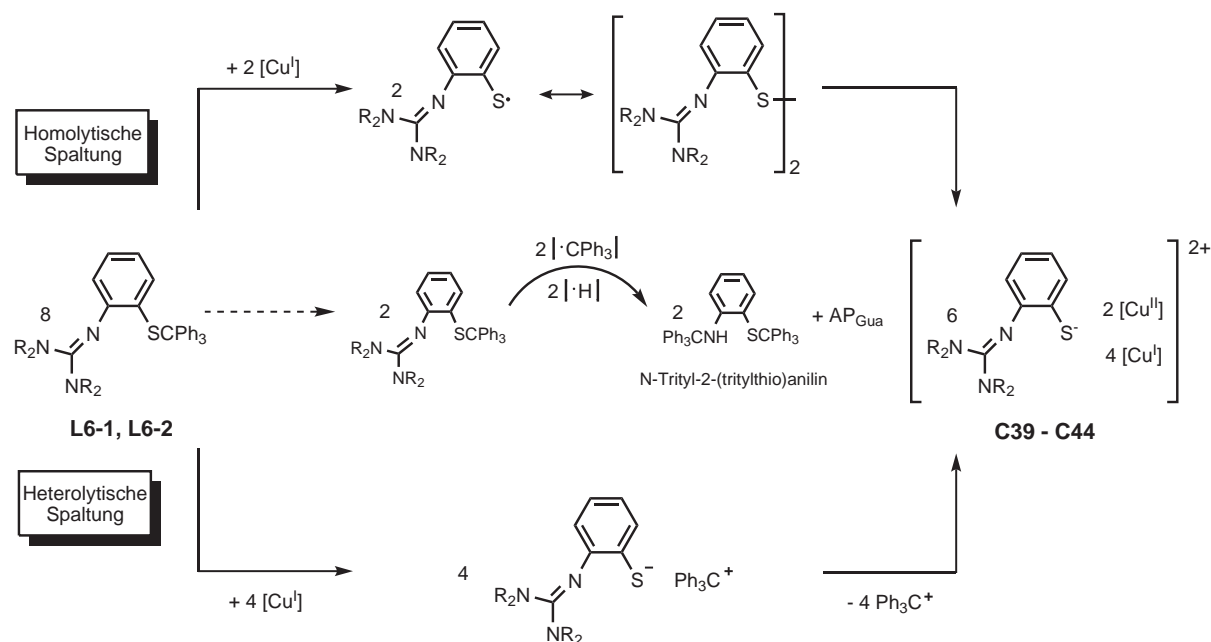


Abb. 6.33: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Synthese der sechskernigen gemischtvalenten Komplexkationen $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]^{2+}$.

werden. Diese Zwischenstufe kann durch einen nucleophilen Angriff eines bereits gebildeten $\text{TMG}_{ph}\text{S}^-$ -Liganden (aus der heterolytischen Spaltung des Trityl-Liganden) oder X^- -Ionen Cu^{II} -Ionen bilden, die für den Aufbau der gemischtvalenten sechskernigen Systeme benötigt werden.

Der zweite mögliche Reaktionsweg für die Bildung der sechskernigen gemischtvalenten Systeme verläuft vermutlich über eine heterolytische Spaltung des Trityl-Liganden ohne Oxidation von Cu^{I} -Ionen. Hierbei wird das Triphenylmethan-Kation gebildet, welches im Verlauf der Reaktion als XCPh_3 gebunden werden könnte (Abb. 6.33). Dass eine heterolytische Spaltung des Trityl-Liganden möglich ist, zeigten Umsetzungen von $\text{TMG}_{ph}\text{SCPh}_3$ mit CuCl_2 . Der spektroskopisch untersuchte Reaktionsverlauf zeigte auch in diesem Fall die direkte Bildung der zweikernigen Thiolat-Spezies **C46**, die nur über eine heterolytische Spaltung des Liganden erfolgen kann. So könnten gerade die bei der homolytischen Spaltung gebildeten Cu^{II} -Ionen eine heterolytische Spaltung des übrigen Trityl-Liganden einleiten.

Die Kombination einer homolytischen mit einer heterolytischen Spaltung der Trityl-Liganden stellt damit einen plausiblen Mechanismus zur Bildung der gemischtvalenten sechskernigen Systeme dar. Weitere Zwischenstufen im Aufbau des sechskernigen Systems könnten auch die stabilen Komplexkationen $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]^+$ sein, die entweder direkt oder über weitere Zwischenstufen entstehen. Denkbar ist auch ein Aufbaumechanismus über zweikernige Zwischenstufen der Form von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2]$ oder $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_4]$.

In der Literatur wird eine Reaktion, bei der unter Spaltung der C-S-Bindung eines Trityl-Ethers Kupferkomplexe gebildet werden, nicht beschrieben. Bekannt und etabliert ist in der Schutzgruppenchemie jedoch die Möglichkeit, aus der Trityl-Gruppe (R-S-CPh_3) mit unterschiedlichen Lewis-Säuren ($\text{M}^{2+/3+}$) das Thiolat freizusetzen.[99]

Zusammenfassend sind für die dargestellten Kupfer-Thiolat-Komplexe plausible Reaktionswege vorgestellt worden. Interessanterweise konnte ausgehend von nur zwei Ligand-Typen (Disulfid- und Trityl-Liganden) aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen und Bildungsmechanismen eine Vielzahl von unterschiedlichen Kupfer-Thiolat-Komplexen synthetisiert werden. Dabei bilden die reduktive Spaltung der Disulfid-Liganden sowie die Möglichkeit, die Trityl-Liganden sowohl homolytisch wie auch heterolytisch zu spalten, effektive Strategien für die Synthese von Kupfer-Thiolat-Komplexen.

Kapitel 7

Eine reversible

Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion

7.1 Eine halogeninduzierte reversible Disulfid-Spaltung

Erste Hinweise einer Disulfid-Spaltung im Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2](\text{OTf})_2$ (**C49**) zum entsprechenden Bis(μ -thiolato)dikupfer(II)-Komplex (**C45**) konnten durch die stöchiometrische Umsetzung von **C49** mit Et_4NCl in Dichlormethan (mM Ansatz) beobachtet werden. Die Reaktion führte zu einer tiefblauen Lösung, aus der nach mehreren Tagen blaue Kristalle von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**C45**) erhalten wurden. Die Zugabe von AgBF_4 oder AgOTf zu der blauen Reaktionslösung ergab schlagartig eine trübe rote Lösung, aus der sich nach mehreren Stunden ein weißer Niederschlag von Silberchlorid absetzte. Um die Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion eindeutig zu charakterisieren, wurden spektroskopische Titrations von **C49** mit Et_4NCl durchgeführt. Abbildung 7.1 zeigt den Verlauf einer spektroskopischen Titration während der Umsetzung von **C49** mit Et_4NCl bei -40°C in Dichlormethan. Die sukzessive Abnahme der $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ MLCT-Absorptionsbande bei 417 nm geht mit der Ausbildung der beiden charakteristischen $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge (419, 708 und 590 nm) der Thiolat-Spezies **C45** einher. Die Rücktitration mit AgBF_4 zeigte die umgekehrten spektroskopischen Verhältnisse. Das Auftreten eines isosbestischen Punkts bei 522 nm impliziert eine einheitliche Reaktion, bei der **C49** ohne weitere Fragmentierung und Zwischenstufen in die Thiolat-Spezies **C45** umgesetzt wird. Gleiche Ergebnisse wurden erhalten ausgehend von der Thiolat-Spezies **C45**, die zunächst mit AgBF_4 titriert wurde. Hierbei konnte die Bildung der Disulfid-Spezies jedoch nur beobachtet werden, wenn der Reaktion zusätzlich ein Äquivalent Disulfid-Ligand zur Verfügung gestellt wurde (vgl. Schema in Abb. 7.2). Nach der Ausbildung der Disulfid-Spezies erfolgte auch hier die Rückreaktion zum Ausgangskomplex mit Et_4NCl . Spektroskopische Titrations mit unterschiedlichen Chlorid- (Me_4NCl , Bu_4NCl) bzw. Silber-Salzen (AgBF_4 , AgOTf) zeigten gleiche Reaktionen. Die reversible Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion ist in Abbildung 7.2 schematisch dargestellt. Spektroskopische Titrations bei verschiedenen

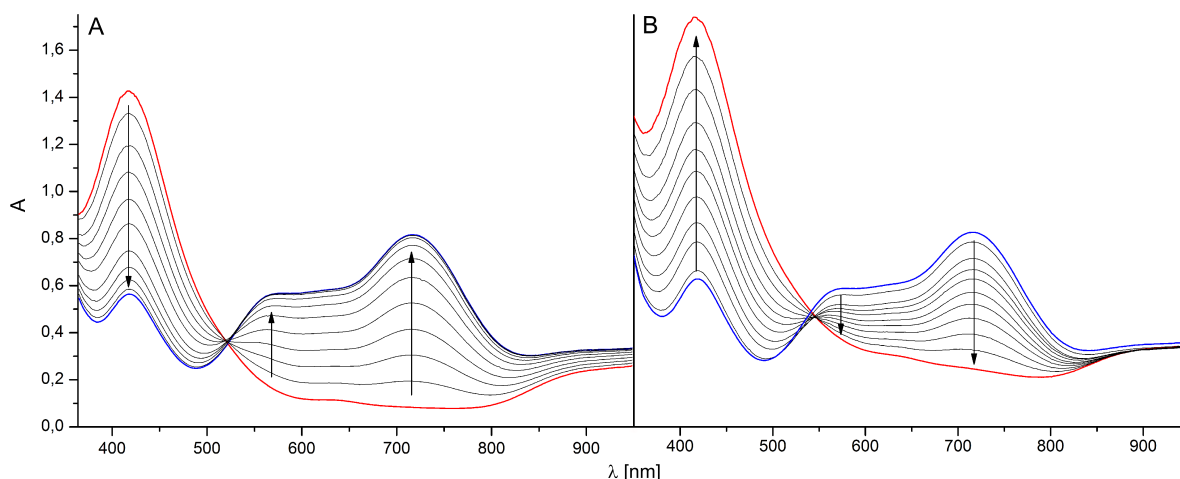


Abb. 7.1. Spektrum **A**: Spektroskopische Titration von **C49** (rot) mit einem Äquivalent Et_4NCl zum Thiolat-Komplex **C45** (blau). Spektrum **B**: Rücktitration zum Disulfid-Komplex mit einem Äquivalent AgBF_4 . Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Temperatur: -40°C .

Temperaturen zeigten eine weitere Besonderheit der beschriebenen Austauschreaktionen. Erste Titrations von **C49** mit Et_4NCl bei Raumtemperatur führten nicht zur vollständigen Ausbildung der Thiolat-Spezies. Ab einem Umsatz von ca. 60 % führte die Zugabe vom restlichen Et_4NCl (bis zu einem Äquivalent) zum Abbau der Thiolat-Spezies, der deutlich an der Abnahme der $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge zu erkennen war. Nach der Zugabe eines weiteren Äquivalents Et_4NCl war die Thiolat-Spezies vollständig abgebaut. Die erhaltene schwach grün bis farblose Lösung zeigte keine Übergänge im sichtbaren

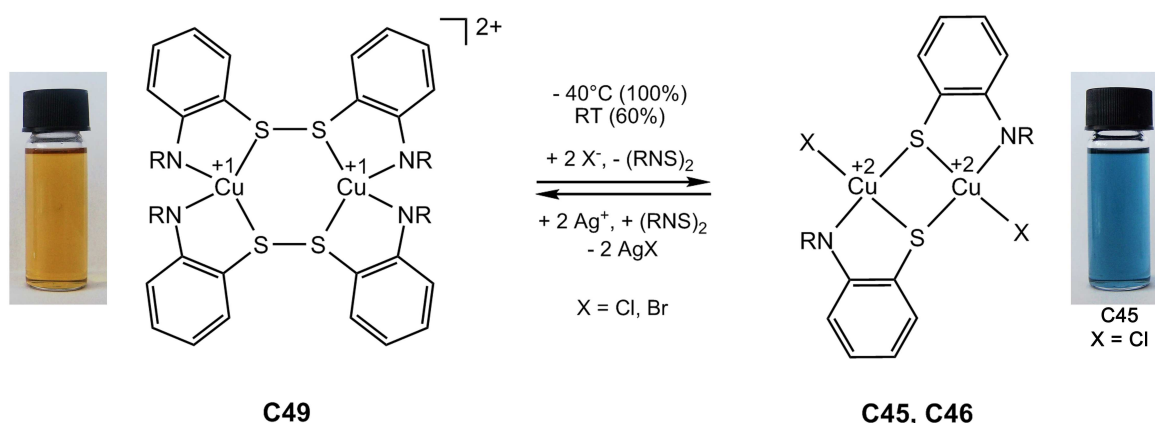


Abb. 7.2. Schematische Darstellung der beobachteten Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion.

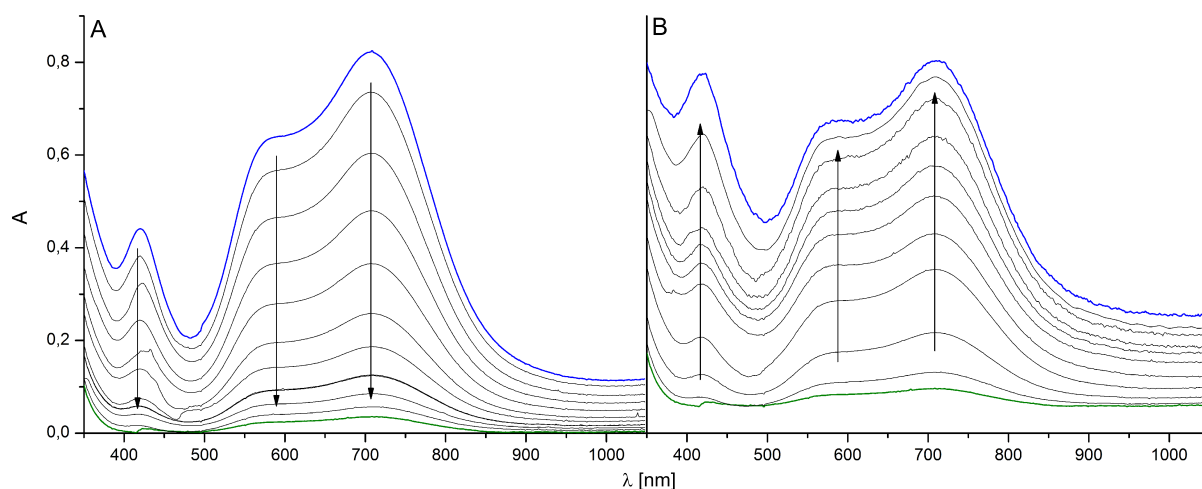


Abb. 7.3. Spektrum **A**: Spektroskopische Titration von **C45** (blau) mit einem Äquivalent Et_4NCl zur Spezies **S1** (grün). Spektrum **B**: Rücktitration zum Thiolat-Komplex mit einem Äquivalent AgBF_4 . Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , Temperatur: RT.

Wellenlängenbereich. Das gleiche Verhalten – ebenfalls bei Raumtemperatur – zeigten Titrations von **C45** mit nur einem Äquivalent Et_4NCl . Die Rücktitration mit einem bzw. zwei Äquivalenten AgBF_4 oder AgOTf führte zur Rückbildung von **C45** bzw. **C49** mit den dazugehörigen charakteristischen LMCT- bzw. MLCT-Absorptionsbanden. Die Reaktion von **C45** mit einem Äquivalent $\text{Et}_4\text{NCl}/\text{AgBF}_4$ ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Durch eine Abkühlung der Reaktionslösung auf -40°C konnte die beschriebene reversible Reaktion zu Spezies **S1** vollständig unterbunden werden, so dass eine vollständige Ausbildung der Thiolat-Spezies beobachtet wurde (100 % Umsatz bei der Reaktion von **C49** mit einem Äquivalent X^- -Ionen, Abb. 7.1). Gleichzeitig führte die Abkühlung der erhaltenen schwach grünen bis farblosen Titrationslösung von Raumtemperatur unter -40°C zur Ausbildung der blauen Thiolat-Spezies. Die Rückreaktionen wurde durch einfaches Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur eingeleitet. Damit steht die Thiolat-Spezies **C45** nach der Zugabe von einem Äquivalent Cl^- in einem temperaturabhängigen reversiblen Gleichgewicht mit der Spezies **S1** (Abb. 7.4). Auch die Titration mit dem System $\text{Et}_4\text{NBr}/\text{AgBF}_4$ zeigte qualitativ das gleiche Verhalten, wie die entsprechenden Chlorid-Salze und führte zur Bildung von **C46**. Interessanterweise konnte hier bereits bei einer Temperatur von 0°C ein 100%iger Umsatz der Thiolat-Spezies **C46** beobachtet werden. Bei Raumtemperatur wird – analog zu **C45** – ein Abbau der Thiolat-Spezies nach der Zugabe von ca. 70% Et_4NBr beobachtet. Die beschriebene reversible Reaktion zur Spezies **S1** nach der Zugabe von zwei Äquivalenten Et_4NBr (ausgehend von **C49**) bzw. einem Äquivalent (ausgehend von **C46**) konnte auch hier festgestellt werden. Die Zugabe von Ag^+ -Ionen oder die Abkühlung der Lösung auf 0°C führte zu Rückbildung der Thiolat-Spezies **C46**.

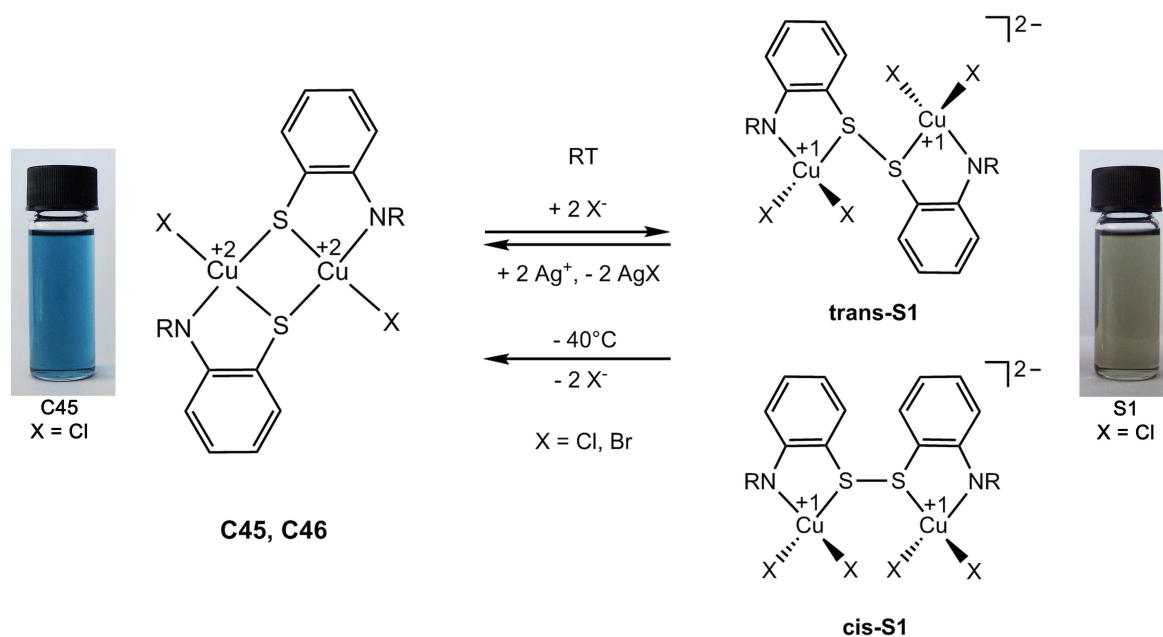


Abb. 7.4. Schematische Darstellung der beobachteten Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion zwischen den Thiolat-Komplexen **C45** und **C46** und der grünen Spezies **S1**. **trans-S1** und **cis-S1** sind Strukturvorschläge.

Eine möglichst genaue Charakterisierung der Spezies **S1** stand nun im Vordergrund der weiteren Untersuchungen. Versuche, aus den schwach grünen bis farblosen Titrationslösungen Einkristalle zu erhalten, verliefen erfolglos. In Einzelfällen kristallisierte Et_4NCl aus. Auch aus konzentrierteren Lösungen konnten keine geeigneten Einkristalle der Spezies **S1** für eine strukturelle Charakterisierung erhalten werden. Weitere Untersuchungsmethoden lieferten folgendes Gesamtbild: (i) Das UV/Vis-Spektrum zeigt nach der Zugabe von einem Äquivalent X^- -Ionen noch sehr schwache $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge bei 419, 708 und 590 nm. Bei der Zugabe von 1.5 Äquivalenten X^- -Ionen werden die Absorptionsbanden vollständig abgebaut (vgl. Abb. 7.5). Der gleiche Effekt wird ebenfalls beobachtet, wenn nach der Zugabe von einem Äquivalent X^- -Ionen die Lösung leicht erwärmt wird (temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion). Andere charakteristische Absorptionsbanden (Cu^{II} -d-d-Übergänge, $\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-, $\text{N} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT- oder $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ MLCT-Übergänge) werden nicht beobachtet. Zwei Absorptionsbanden bei 274 und 234 nm können durch eine Vergleichsmessung dem reinen Liganden ($(\text{Gua}_{\text{ph}}\text{S})_2$) zugeordnet werden (UV/Vis-Spektrum von $(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2$ (CH_2Cl_2 , RT): 276 nm, $\epsilon = 31400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und 237 nm, $\epsilon = 45300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). (ii) Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , RT) zeigt scharfe Protonensignale des Disulfid-Liganden. Indizien für einen möglichen Paramagnetismus der Probe wurden nicht festgestellt. (iii) Das IR-Spektrum (Pressling, KBr) von **S1** zeigt eine charakteristische $\text{C}=\text{N}$ -Schwingungsbande der Guanidinfunktion bei 1552 cm^{-1} . Der reine $(\text{Gua}_{\text{ph}}\text{S})_2$ -Ligand zeigt zwei Banden bei 1517 und 1550 cm^{-1} . Die Fingerprintbereiche besitzen zwei

vollkommen unterschiedliche Signaturen (weitere IR-Daten (KBr, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$) [cm^{-1}]: 1560, 1523 (**C49**); 1558, 1511 (**C45**)). (iv) Cyclovoltammertische Messungen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l (Bu_4NCl), unter Argon, RT) zeigen keine Oxidations- bzw. Reduktionsübergänge in einem Bereich von -2 bis +2 V. (v) Eine Analyse der Cu-K-Kanten von EXAFS-Messungen der schwach grünen bis farblosen Titrationslösungen (1 bzw. 1.5 Äquivalente Et_4NCl) deuten auf eine Kupfer(I)-Spezies (als Referenz wurde eine Lösung von **C45** verwendet).

Aus der Summe der Ergebnisse kann eine Cu^{II} -Spezies ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist eine zweikernig aufgebaute Cu^{I} -Spezies mit einer chelatisierenden Disulfid-Einheit und koordinierenden C=N-Donorgruppen der Guanidineinheiten. Die Disulfid-Einheit kann hierbei eine trans- oder cis-Konfiguration einnehmen (**trans-S1** und **cis-S1**, Abb. 7.4). Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrien würden jeweils zwei Halogenid-Liganden pro Cu^{I} -Zentrum komplettieren (Abb. 7.4). Vergleichbar aufgebaute Disulfid-Spezies ebenfalls ohne charakteristische Absorptionsbanden (z.B. $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{S}$ MLCT-Übergänge) werden auch von Itoh et al. beschrieben (Abb. 6.26, Kap. 6.5.3). Die vorgeschlagenen Strukturen sind auch mit den cyclovoltametrischen Messungen vereinbar, die keine Oxidationsübergänge aufweisen. Die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie könnte den reduzierten Cu^{I} -Zustand sehr gut stabilisieren (vergleichbar mit **C49**). Neben **trans-S1** und **cis-S1** würden auch rein formal die Spezies $[\text{XCu}^{\text{I}}(\mu\text{-X})_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}]^{2-}$ mit zwei verbrückenden und zwei terminalen Halogenid-Atomen oder das entsprechende linear aufgebaute $[\text{CuX}_2]^-$ -Anion – ohne koordinierenden Disulfid-Liganden – in Frage

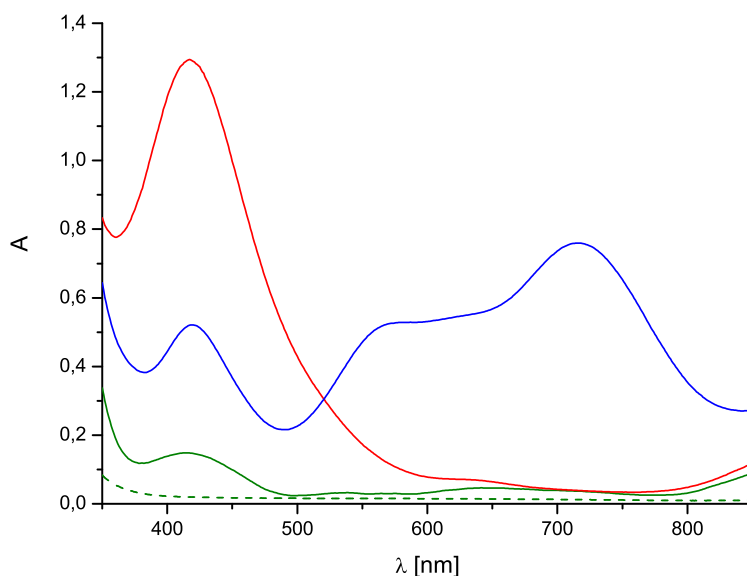


Abb. 7.5. UV/Vis-Spektren von **C49** (rot), **C45** (blau), **S1** (grün, 1 Äq. Et_4NCl) und **S1** (grün gestrichelt, 1.5 Äq. Et_4NCl) im Bereich von 350 bis 850 nm (CH_2Cl_2 , RT).

kommen. Jedoch deutet die rasche reversible Bildung der Thiolat-Spezies auf eine Koordination des Disulfid-Liganden. Nur in dem Fall ist ein schneller reversibler Cu^{I} -Disulfid- bzw. Thiolat- Cu^{II} -Elektronentransfer möglich.

Insgesamt können die beschriebenen Reaktionen zu einer halogeninduzierten reversiblen 'Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion' zusammengefasst werden. Die Oxidationsstufe der koordinierenden Kupferionen wechselt hierbei von +1 (Disulfid-Komplex, **C49**) zu +2 (Thiolat-Komplexe, **C45** und **C46**) und zurück zu +1 (Disulfid-Komplex, **S1**). Eine strukturelle Charakterisierung der Spezies **S1** ist nicht gelungen, dennoch deuten zahlreiche Untersuchungen auf einen Kupfer(I)-Disulfid-Komplex (siehe Strukturvorschläge, Abb. 7.4). Die Abkühlung der schwach grünen bis farblosen Titrationslösung von **S1** leitet eine schnelle Rückbildung der Thiolat-Spezies ein. Dieser Temperatureffekt könnte auf eine größere Stabilität der Thiolat-Komplexe gegenüber der Disulfid-Spezies **S1** bei tieferen Temperaturen hindeuten sowie gleichzeitig ein Hinweis auf eine schwache S-S-Bindung in **S1** sein. Im Fall von **trans-S1** ist eine rasche Umlagerung zum Thiolat-Komplex ohne größere strukturelle Reorganisation des Disulfid-Liganden denkbar. Eine weitere mögliche Erklärung würde innerhalb der Cu-S-Bindung der Thiolat-Komplexe einen starken Thiyl-Radikal-Charakter favorisieren ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-S}^- \leftrightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{-S}^\cdot$). Eine Temperaturerhöhung würde die Bildung der Disulfid-Spezies im Sinne einer Dimerisierung der beiden Thiyl-Radikale einleiten. Eine Temperaturerniedrigung würde die entsprechende Rückreaktion begünstigen. Die Bildung der Thiolat-Spezies im Fall von **C46** erfolgt bereits bei 0°C . Bei **C47** wird die Rückbildung erst bei ca. -40°C beobachtet. Die Koordination des stärker polarisierbaren Bromid-Anions im Fall von **C46** würde damit die Thiolat-Spezies bzw. den Radikal-Charakter besser stabilisieren im Vergleich zu **C47** mit einem Chlorid-Co-Liganden.

Vergleichbare Beobachtungen sind in der Literatur nicht beschrieben. Die umgekehrte Reaktion jedoch wurde von Schröder et al. beobachtet.[184] So zeigen die Oxidationsprodukte zweier neutraler einkerniger Nickel-Thiolat-Komplexe des Typs $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ mit leicht unterschiedlichen makrozyklischen N_2S_2 -Liganden sowie verzerrt quadratisch-planarer Koordination der Nickel-Zentren eine temperaturabhängige Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion. Durch elektrochemische Oxidation oder die Reaktion von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{S}_2)]$ mit HClO_4 sind die Spezies $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{N}_2\text{S}_2)]^+$ zugänglich. Bei Temperaturen unter 298 K dimerisieren zwei Ni^{III} -Komplexe zu der Disulfid-Spezies $[(\text{N}_2\text{S})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{RSSR})\text{Ni}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{S})](\text{ClO}_4)_2$, die ebenfalls strukturell charakterisiert wurde.

7.2 Koordinationschemische Aspekte

Die Bildung von stabilen Cu^{II} -Thiolat-Komplexen sowie die entsprechende Umlagerung zu Cu^{I} -Disulfid-Komplexen ist nur mit einem reversiblen Wechsel zwischen geeigneten Koordinationarrangements der beteiligten Spezies möglich. Ein Erklärungsmodell für die

beobachtete Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion geht daher primär von koordinationschemischen Gesichtspunkten aus.

Der Disulfid-Komplex **C49** besitzt eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie der Kupferatome mit einer Tendenz deutlich Richtung quadratisch-planar. Die Diederwinkel der SCuS/NCuN-Ebenen liegen an beiden Cu^I-Atomen bei ca. 73.0° (Abb. 7.6). Eine weitere 'Abflachung' der Koordinationsgeometrie in Richtung quadratisch planar würde mit einer energetisch bzw. sterisch ungünstigen Wechselwirkung der Schwefelatome bzw. der Guanidineinheiten einhergehen, die in der 'Twist-Konformation' des Cu₂(RSSR)₂-Sechsrings minimiert werden. Im Fall der Reduktion eines (Gua_{ph}S)₂-Liganden zu formal zwei Gua_{ph}S⁻-Liganden steht den gebildeten Cu^{II}-Ionen jeweils nur ein NS₂-Donorset in einer thiolatverbrückten Cu₂S₂-Einheit zu Verfügung. Ein Zustand, der mit einer bevorzugten quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie von Cu^{II}-Ionen nicht vereinbar ist. Die Anwesenheit eines Co-Liganden oder einer weiteren N-Donorgruppe am Liganden könnte die Koordinationslücke der pseudo-quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie schließen. Dieser Fall tritt bei der Zugabe von X⁻-Ionen ein: die X⁻-Ionen verdrängen vermutlich einen (Gua_{ph}S)₂-Liganden (Nukleophiler Angriff auf die Cu^I-Zentren) aus der Cu(RSSR)₂Cu-Koordinationsumgebung und bilden eine instabile Zwischenstufe **Z1** mit einer trans-Stellung des Disulfid-Liganden sowie instabilen Koordinationsverhältnissen der Cu^I-Zentren (Schema **A**, Abb. 7.7). Als Folge setzt ein Elektronentransfer (ET) von den Cu^I-Zentren auf den zweiten Disulfid-Liganden ein, der zur Ausbildung der Bis(μ-thiolato)dikupfer(II)-Spezies führt. Die Thiolat-Spezies besitzt eine – im Gegensatz zu der Zwischenstufe **Z1** – energetisch günstigere Koordinationsumgebung, die stärker Richtung quadratisch-planar tendiert (links, Abb. 7.6). Die Diederwinkel zwischen den SCuS/NCuCl-Ebenen der Cu^{II}-Zentren liegen hier bei ca. 48.0°. Der Koordinationspolyeder besitzt damit eine Übergangsgeometrie zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch. Disulfid-Komplexe mit einer trans-Stellung der Disulfid-Einheit (vergleichbar mit dem Intermediat **Z1**) sind in der Literatur bekannt (vgl. [Cu₂(L¹⁰)](ClO₄)₂ bzw.

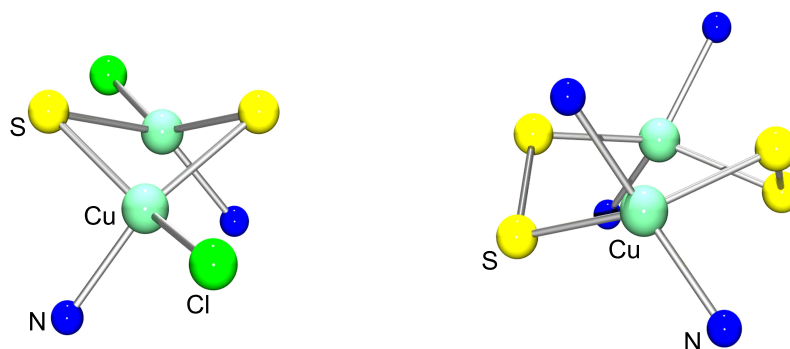


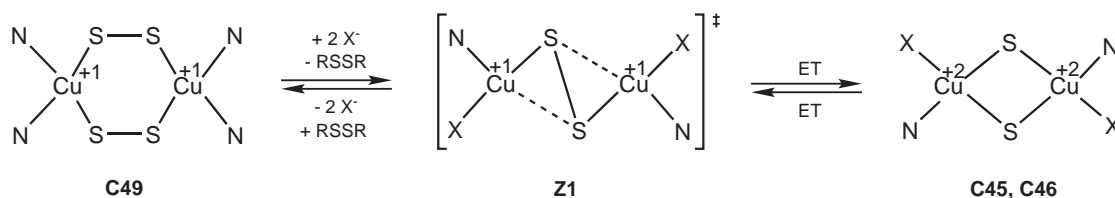
Abb. 7.6: Ausschnitt aus den Molekülstrukturen von **C45** (links) und **C49** (rechts).

$[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{12})\text{Cl}_2](\text{Ac})_2$, Abb. 6.26 und Tab. 6.41). Die Komplexe besitzen jedoch entweder einen vierzähligen tripodalen (L^{10}) oder einen chelatisierenden dreizähligen Liganden (L^{12}) und sind daher in der Lage, die Cu^{I} -Zentren in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung zu stabilisieren.

Die Umsetzung der Bis(μ -thiolato)dikupfer(II)-Spezies mit einem Äquivalent X^- -Ionen leitet vermutlich eine Umlagerung der Übergangsgeometrie in Richtung stärker tetraedrisch über die instabile Zwischenstufe **Z2** ein (Schema **B**, Abb. 7.7). Die gefaltene Struktur der Bis(μ -thiolato)dikupfer(II)-Komplexe (siehe Abb. 6.12) bietet den X^- -Ionen eine gute Möglichkeit für einen nukleophilen Angriff auf die beiden Cu^{II} -Zentren. Die Thiolat-Liganden werden aus der stabilen verbrückenden Position durch die X^- -Ionen verdrängt und leiten die Elektronentransferreaktion zu Cu^{I} und Disulfid ein.

Inwiefern die beobachteten $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkungen (Ligand- π -Rückbindung) sowie die $\text{Cu}(d\pi)$ - $\text{S}(d\pi)$ -Rückbindung (vgl. Kap. 6.5.2), die zur Schwächung der S-S-Bindung im Disulfid-Komplex **C49** beitragen, eine Rolle bei der Disulfid-Spaltung spielen, bleibt unklar. So zeigen die zwei Disulfid-Komplexe von Itoh ebenfalls eine Disulfid-Spaltung (vgl. Kap. 7.1.2) mit deutlich kürzeren S-S-Bindungslängen (2.070(1) Å in $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{12})\text{Cl}_2](\text{Ac})_2$ (**It3**) bzw. 2.077(1) Å in $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{13})\text{Cl}]\text{CuCl}_2$ (**It2**), Abb. 7.8, vs. 2.138(2) in **C49**). Die Triebkraft der beobachteten reversiblen Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion liegt

A



B

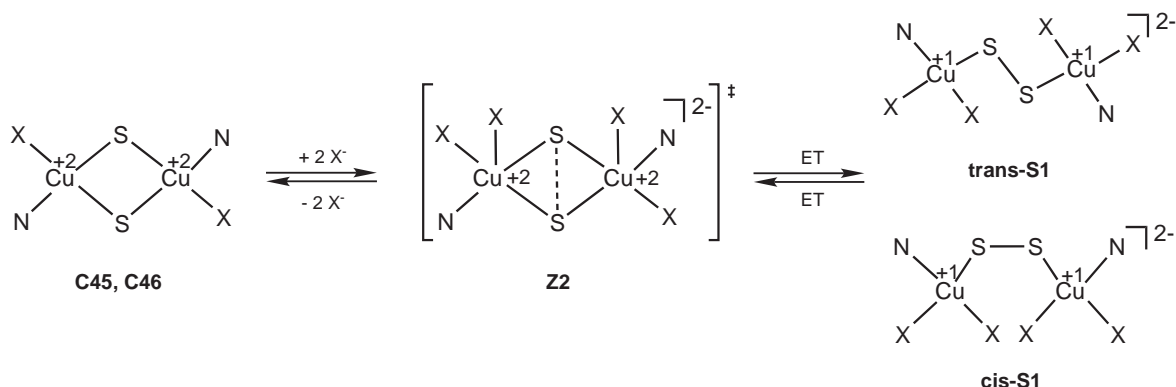


Abb. 7.7: Möglicher Mechanismus der beobachteten Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion.

damit hauptsächlich im Wechsel der Koordinationsgeometrien, die durch äußere Bedingungen (Zugabe/Fällung von X^- -Ionen oder Temperaturniedrigung) eingeleitet wird. Insbesondere die Koordinationsgeometrie der Thiolat-Komplexe **C45** und **C46** – die zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch einzuordnen ist – besitzt die notwendige Flexibilität, um auf Änderungen der äußeren Randbedingungen entsprechend zu reagieren. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass kleine Änderungen in der Koordinationsumgebung der Kupferzentren drastische Auswirkungen auf den Oxidationszustand und die Struktur der beteiligten Metallzentren und Schwefel-Liganden haben kann.

7.3 Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen in der Literatur

Reversible Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen stellen in der synthetischen Bioanorganischen Chemie einen sehr seltenen Reaktionstyp dar. Kürzlich präsentierte Itoh das erste synthetische Modell für eine reversible kupferzentrierte Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion.[61a] Bei der beschriebenen Reaktion induzierten Chlorid-Ionen die Umlagerung eines Bis(μ -thiolato)dikupfer(II)-Komplexes (**It1**) zu entsprechenden Kupfer(I)-Disulfid-Komplexen (**It2**, **It3**) mit den beteiligten Chlorid-Ionen als Co-Liganden. Das Ausfällen der Chlorid-Ionen durch die Zugabe von AgOTf in Form von Silberchlorid leitete entsprechend die Rückbildung der Thiolat-Spezies ein (Abb. 7.8). Der Kupfer(II)-Komplex **It1** ist aus einer zweikernigen thiolatverbrückten $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Einheit aufgebaut, wobei an jedem Cu^{II} -Atom eine Schwefel-Donorfunktion in Form einer Thiolatgruppe sowie zwei Stickstoff-Donorfunktionen in Form einer Amin- und einer Pyridingruppe koordinieren (Abb. 7.8. Strukturdaten von $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{L}^6)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**It1**) siehe Tab. 6.32). Die Koordinationsgeometrie der Cu^{II} kann als regulär quadratisch-planar bezeichnet werden mit Die-derwinkeln der SCuS/NCuN -Ebenen von 5.0° . Der Komplex wird aus der Redoxreaktion von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ mit der entsprechenden Disulfid-Verbindung des koordinierenden

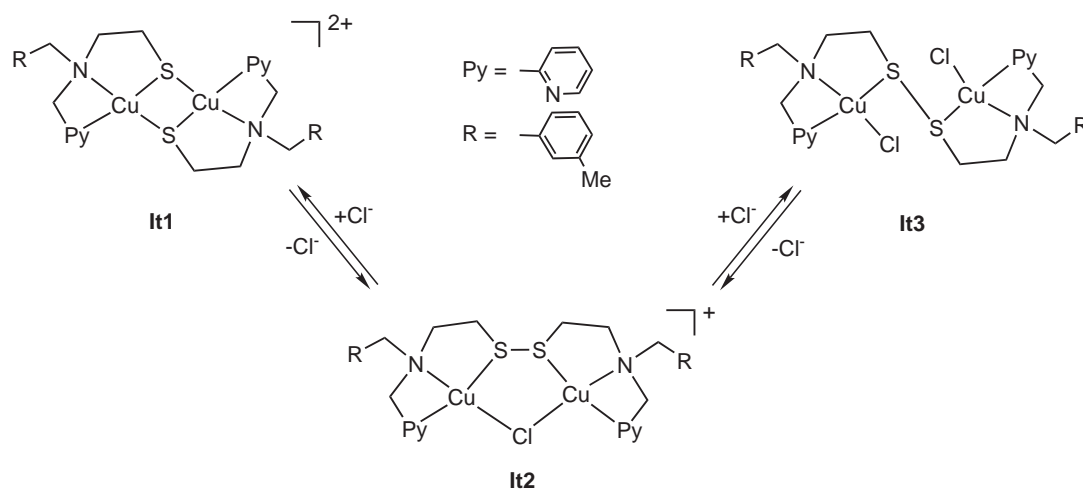


Abb. 7.8: Chloridinduzierte reversible Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion von Itoh.[61a]

Thiolat-Liganden erhalten. Die Zugabe von Chlorid-Ionen in eine Lösung von **It1** leitet die Reduktion von Cu^{II} zu Cu^{I} sowie die Oxidation der koordinierenden Thiolatgruppen zum Disulfid ein. So konnte aus der Lösung (Verhältnis $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 1$) der Komplex **It3** isoliert und die Kristallstruktur bestimmt werden (Abb. 7.8, Strukturdaten von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{12})\text{Cl}_2](\text{Ac}^b)_2$ (**It3**) siehe Tab. 6.41). Die ergab eine verzerrt tetraedrische Koordination der beiden Cu^{I} -Zentren (N_2SCL -Donorset), wobei die Disulfid-Gruppe in trans-Stellung verbrückend zwischen den beiden Cu^{I} -Atomen angeordnet ist. Werden die Chlorid-Ionen mit AgBF_4 gebunden und als Silberchlorid gefällt, ist die Rückbildung zu der zweikernigen Cu^{II} -Thiolatspezies möglich. Spektroskopische Studien ergaben, dass bereits nach Zugabe der halben Menge Chlorid-Ionen (Verhältnis $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 0.5$) die Bildung einer Disulfid-Spezies erfolgt. Eine Röntgenstruktur dieser Kupfer-Spezies mit einem leicht abgewandeltem Liganden wurde ebenfalls bestimmt und zeigt eine stark verzerrt tetraedrische Koordination der beiden Cu^{I} -Atome (N_2SCL -Donorset, Diederwinkel der SCuCl/NCuN -Ebenen liegen bei 66°), wobei die Disulfid-Gruppe (cis-Stellung) und ein μ -Chlorid-Ion die beiden Cu^{I} -Atome miteinander verbrückt (Abb. 7.8, Strukturdaten von $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{L}^{13})\text{Cl}](\text{CuCl}_2)$ (**It2**) siehe Tab. 6.41).

Ein Vergleich der beobachteten Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion sowie der beteiligten Komplexe von Itoh et al. mit der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktion zeigt folgende Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten: (i) Die Umsetzung des Disulfid-Liganden (Gua_{ph}S)₂ mit einem halogenfreien Cu^{I} -Salz führt nicht zur Spaltung der Disulfid-Einheit (vgl. Kap. 7.1.1). Die analoge Reaktion mit dem Disulfid-Liganden von Itoh führt zu Spaltung der Disulfid-Einheit und zur Bildung der Thiolat-Verbindung **It1**. Die zusätzliche N-Donorgruppe des dreizähligen Thiolat-Liganden ermöglicht hier die Stabilisierung der Cu^{II} -Zentren in einer quadratisch-planaren Koordination mit einem N_2S_2 -Donorset. (ii) Die beobachtete Thiolat-Disulfid-Austauschreaktionen der Thiolat-Komplexe **C45** und **C46** sowie **It1** besitzen gleiche Merkmale. Die halogeninduzierte Oxidation der Thiolat-Liganden zum Disulfid (nach der Zugabe von einem Äquivalent Cl^- -Ionen) geht mit einer Änderung der Koordinationsgeometrie der Kupferzentren einher. Die 'Übergangsgeometrie' der Komplexe **C45** und **C46** bzw. die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie in **It1** wechselt zu verzerrt tetraedrisch in den Disulfid-Komplexen (**It3** bzw. **S1**). (iii) Die beobachtete Bildung der Cu^{I} -Spezies **It2** nach der Zugabe von 0.5 Äquivalenten Cl^- -Ionen (Abb. 7.8) wird bei der Reaktion der Thiolat-Komplexe **C45** und **C46** nicht beobachtet. Die Koordinationsgeometrie der Thiolat-Komplexe **C45** und **C46** tendiert sehr viel stärker Richtung verzerrt tetraedrisch im Vergleich zu **It1** (Diederwinkel: 48.0 vs. 5.0°). Das Vorkommen einer geometrischen 'Zwischenstufe' auf dem Weg zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie (Diederwinkel: 90°) ist daher unwahrscheinlich. Die Diederwinkel im Fall von **It2** sind mit durchschnittlich 66.0° erwartungsgemäß größer im Vergleich zum Thiolat-Komplex **It1** mit einem Diederwinkel von 5.0° . (iv) Die Thiolat-Komplexe **C45** und **C46** besitzen mit den Halogenid-Co-Liganden einen zusätzlichen 'Freiheitsgrad', der

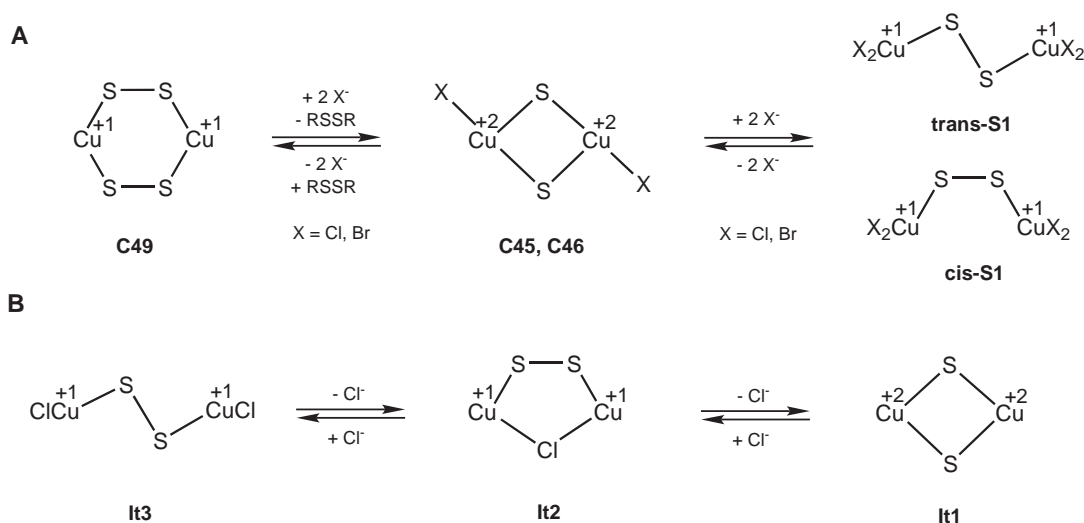


Abb. 7.9. Schema **A**: Halogenidinduzierte Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion. Schema **B**: Chloridinduzierte Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion von Itoh.[61a]

als unabhängig vom restlichen Thiolat-Liganden angesehen werden kann. Die Zugabe von Ag^+ -Ionen führt zum Ausfällen von AgCl und leitet die Umlagerung zu der Disulfid-Spezies **C49** ein. Im Fall von **It1** ist Koordinationsgeometrie mit einem chelatisierenden dreizähligen Thiolat-Liganden abgesättigt.

Zusammenfassend ist für die Unterschiede der beiden Reaktionstypen die Konstitution der Disulfid-Liganden bzw. der resultierenden Thiolat-Liganden, (zweizählige vs. dreizählige) und ihre Fähigkeit verschiedene Koordinationsgeometrien zu stabilisieren, verantwortlich. Der ausschlaggebende Punkt und zugleich wichtigste Unterschied zum System von Itoh ist die Fähigkeit des Disulfid-Liganden $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2$, eine zweikernige Cu^{I} -Disulfid-Spezies (**C49**) ohne zusätzliche Halogenid-Co-Liganden zu stabilisieren sowie die Umlagerung dieser Spezies zu einem Thiolat-Komplex mit einer 'Übergangsgeometrie' zwischen quadratisch-planar und tetraedrisch.

Itoh hat mit den Komplexen **It1** bis **It3** die erste reversible Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion beschrieben (Schema **B**, Abb. 7.9). Die in Kapitel 7.1 vorgestellten Austauschreaktionen erweitern diesen Reaktionstyp zu einer bisher noch unbekanntem reversiblen Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion (Schema **A**, Abb. 7.9).

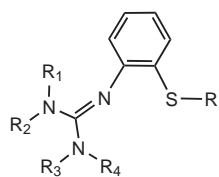
Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass neben äußeren Einwirkungen auf die Koordinationsumgebung der Kupferzentren (Zugabe/Fällung von X^- -Ionen, Temperatur) auch die Ligandkonstitution und Donorsatz entscheidend zur Stabilität beobachteter Oxidationsstufen und Komplexgeometrien beiträgt.

Kapitel 8

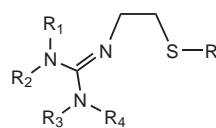
Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit stand zunächst die Entwicklung und Optimierung von Synthesestrategien zur Darstellung neuartiger Schwefel-Guanidine im Vordergrund. Als Ausgangsverbindungen und einfache Grundbausteine für die Synthese von zwei- und mehrzähligen Thioether-Guanidinen wurde zunächst 2-Aminoethanthiol bzw. 2-Aminothiophenol ausgewählt. Beide Thiole wurden über klassische chemische Substitutionsreaktionen unter basischen oder sauren Bedingungen chemisch modifiziert und führten zu einem breiten Spektrum an zwei- oder mehrzähligen Thioether-Aminen, die zu entsprechenden Thioether-Guanidinen umgesetzt wurden (**L1** - **L21**, Abb. 8.1). Die Oxidation der Thiol-Funktion führte zu den entsprechenden Disulfid-Aminen 2,2'-Dithioanilin und Cystamin, die über eine redoxaktive Disulfid-Schutzgruppe verfügen und als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Disulfid-Guanidinen genutzt wurden (**L22**, **L23**). Daneben konnten in einer Vier-Stufen-Synthese ausgehend von Diethylentriamin neuartige tripodale Thioether-Guanidine dargestellt werden (**L24** - **L27**). Insgesamt wurden 41 neue Thioether-Guanidine synthetisiert und charakterisiert. Aufgrund ihrer Konstitution wurden sie in sechs Ligandengruppen (**LG**) unterteilt (Abb. 8.1). Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit stand die Synthese und Charakterisierung von Kupferkomplexen mit den neuen Schwefel-Guanidinen im Vordergrund. Hierzu wurden die Schwefel-Guanidine mit verschiedenen Kupfersalzen umgesetzt und die erhaltenen Komplexe größtenteils röntgenographisch, cyclovoltammetrisch und spektroskopisch charakterisiert. Ausgehend von zwei-, drei- und fünfzähligen Thioether-Guanidinen (**L1** - **L21**) wurde eine breite Palette von Kupfer(I)-Komplexen erschlossen, die aufgrund ihrer strukturellen Merkmale in zwölf Strukturtypen (**ST-1** bis **ST-12**) unterteilt wurden (Abb. 8.2). Die strukturelle Vielfalt der Kupfer(I)-Komplexe erstreckt sich über einkernige, zweikernige, vierkernige sowie kettenförmig aufgebaute Systeme. Die Cu^I-Atome sind verzerrt trigonal-planar (**ST-1**) bzw. verzerrt-tetraedrisch (**ST-2** bis **ST-12**) koordiniert. Dabei bindet die Thioether-Funktion terminal an ein Kupferatom oder koordiniert verbrückend an zwei Kupferatome. Zahlreiche Kupfer(I)-Komplexe besitzen neuartige Struktur motive, die in der Literatur bis heute nicht beschrieben wurden. Cyclovoltammetrische Studien an ausgewählten

LG-1 Bidentat-C2

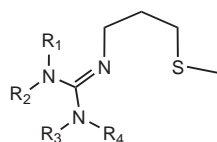


R =
 Me L1-1, L1-2
 Et L2-1, L2-2
^tBu L3-1, L3-2
 Ph L4-1, L4-2
 Bz L5-1, L5-2
 CPh₃ L6-1, L6-2



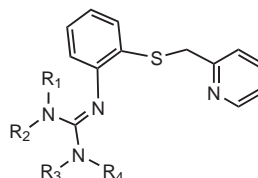
R =
 Me L7-1, L7-2
 Et L8-1, L8-2
^tBu L9-1, L9-2
 CPh₃ L10-1, L10-2

LG-1 Bidentat-C3

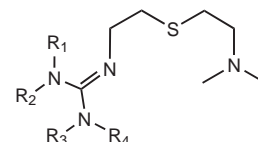


L11-1, L11-2

LG-2 Tridentat-Monoguanidin

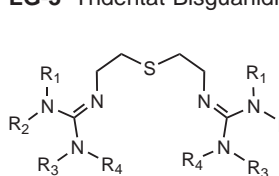


L12-1, L12-2

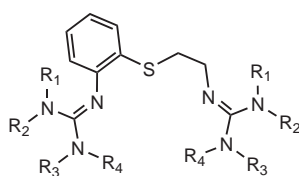


L13-1, L13-2

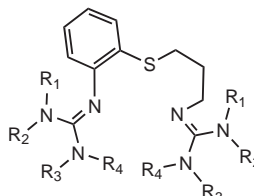
LG-3 Tridentat-Bisguanidin



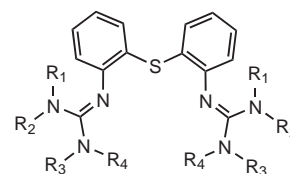
L14-1, L14-2



L15-1, L15-2

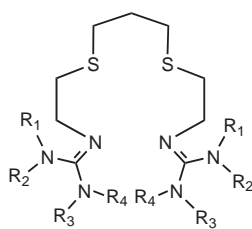


L16-1, L16-2

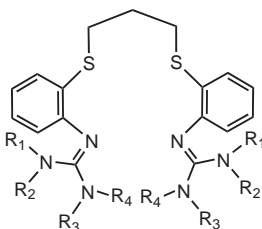


L17-1, L17-2

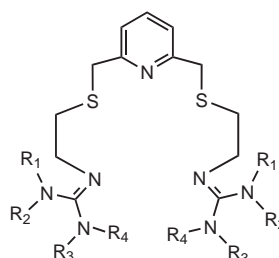
LG-4 Tetra-/Pentadentat-Bisguanidin



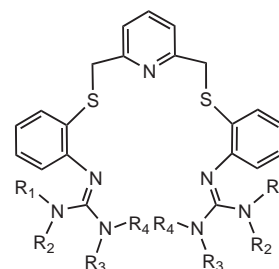
L18-1, L18-2



L19-1, L19-2

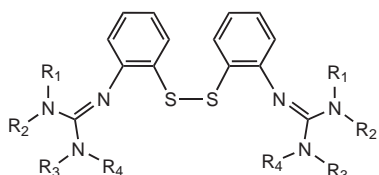


L20-1, L20-2

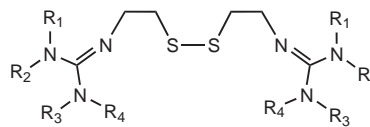


L21-1, L21-2

LG-5 Disulfid-Bisguanidin

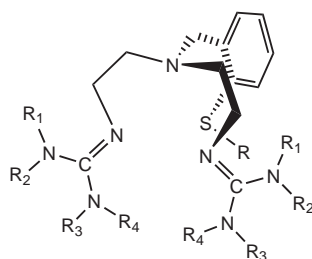


L22-1, L22-2



L23-1, L23-2

LG-6 Tripodal



R =
 Me L24-1
 Et L25-1, L25-2
^tBu L26-1
 Bz L27-1

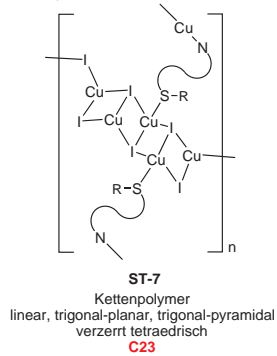
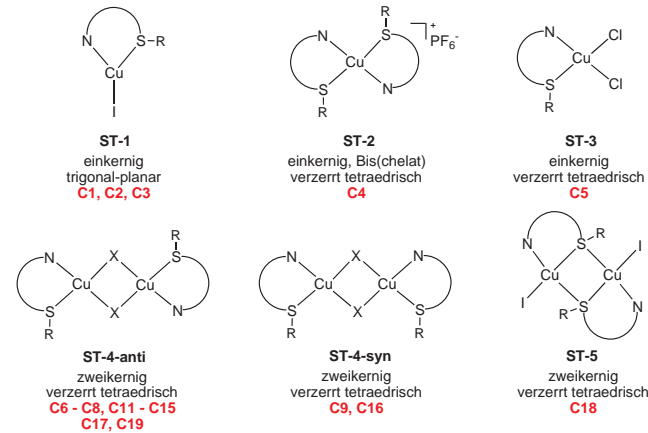
LX-Y
 X = Ligandennummer
 Y = 1: TMG, 2: DMEG

Abbildung 8.1: Schematische Übersicht der synthetisierten Schwefel-Guanidine.

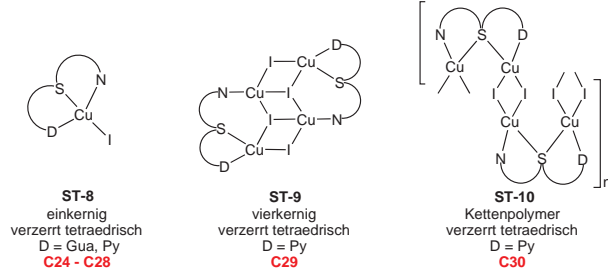
Thioether-Kupfer(I)-Komplexen zeigten – bis auf zwei Ausnahmen – einen irreversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang im negativen Potentialbereich (-0.100 bis -0.200 V vs. NHE). Bei den Ausnahmen handelt es sich um die zweikernigen Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}]_2(\text{PF}_6)_2$ (**C31** (TMG), **C32** (DMEG)) mit verzerrt koordinierten Cu^{I} -Atomen (N_2S_2 -Donorset), die über zwei $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_{2bzPy}$ -Liganden miteinander verknüpft werden (mittlerer Cu-Cu-Abstand: 7.793 Å). Beide Komplexe zeigen einen reversiblen Ein-Elektronen-Übergang bei ca. 0.270 V vs. NHE, der im Bereich von Typ 1-Kupferzentren liegt (0.240 bis 1 V vs. NHE). Aus spektroelektrochemischen sowie magnetochemischen Untersuchungen der oxidierten Spezies von **C31** konnte eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie für das Cu^{II} -Atom abgeleitet werden.

Im Bereich der tripodalen Systeme konnten die Kupfer(I)-Komplexe **C34** und **C35** sowie die Kupfer(II)-Komplexe **C36** und **C37** synthetisiert werden (Abb. 8.2), welche die zwei wesentlichen Strukturmerkmale des Cu_M -Zentrums der PHM und $D\beta\text{H}$ wiedergeben: die koordinierenden Methionin- sowie zwei Histidin-Donorfunktionen. Mit 2.275(1) und 2.262(1) Å zeigen die Kupfer(I)-Komplexe Cu^I-S-Bindungslängen, die mit EXAFS- und Röntgenstrukturdaten für den reduzierten Zustand der PHM und $D\beta\text{H}$ übereinstimmen (Cu-S_{Met} : 2.20 - 2.30 Å). Im Fall der Kupfer(II)-Komplexe sind die Cu^{II} -S-Bindungslängen mit 2.766(1) und 2.800(1) Å ebenfalls vergleichbar mit Werten aus Röntgenstrukturanalysen der oxidierten Form der PHM (2.68 Å). Des Weiteren sind die Cu^{II} -S-Bindungslängen mit ca. 2.8 Å nur etwas kürzer im Vergleich zu der Cu-S_{Met} -Bindungslänge im oxidierten und reduzierten Zustand des Azurin (3.13 Å, Typ 1-Kupferzentrum). Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **C34** zeigten einen quasi-reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergang (Ein-Elektronen-Oxidation) im Bereich von Typ 1-Kupferzentren ($E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.284$ V vs. NHE). Ausgehend von den Trityl-Guanidinen $\text{Gua}_{ph}\text{SCPh}_3$ (**L6-1**, **L6-2**) und den Disulfiden $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2$ (**L22-1**, **L22-2**) konnten Synthesestrategien zur Darstellung von Kupfer(II)- bzw. gemischtvalenten Kupfer(I/II)-Thiolat-Komplexen entwickelt werden. Die Umsetzung der von $\text{Gua}_{ph}\text{SCPh}_3$ mit verschiedenen Kupfer(I)-Salzen führte vermutlich über eine sowohl homolytisch als auch heterolytisch verlaufende S-C-Bindungsspaltung zu den neuartigen gemischtvalenten Thiolat-Komplexen des Typs $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_6]X_2$ (**C39** - **C44**) mit dem 2-(Guanidino)benzolphthiolat-Liganden $\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$. Die Struktur der $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ -Einheiten kann von einem hexagonalen Prisma abgeleitet werden. Sie besitzen verzerrt tetraedrisch koordinierte Kupferatome (NS_3 -Donorsatz) und fast planare Cu_2S_2 -Rauten mit kurzen Cu-Cu-Abständen von durchschnittlich 2.590 Å. DFT-Studien bestätigten aufgrund des kurzen Cu-Cu-Abstandes direkte π -Cu-Cu-Wechselwirkungen neben starken Superaustauschwechselwirkungen über die Thiolatbrücken. Spektroelektrochemische sowie magnetochemische Messungen ergaben, dass das diamagnetische Komplexkation $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{RS})_6]^{2+}$ reversibel in einen oxidierten ($[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{RS})_6]^{3+}$) und reduzierten Zustand ($[\text{Cu}_5^{\text{I}}\text{Cu}_1^{\text{II}}(\text{RS})_6]^+$) überführt werden kann ($E_{1/2}^{\text{ox}} = 0.696$ V bzw. $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.252$ V vs. NHE) mit NIR-Absorptionsbanden der erhaltenen Spezies bei 1140 und 1330 nm. Die

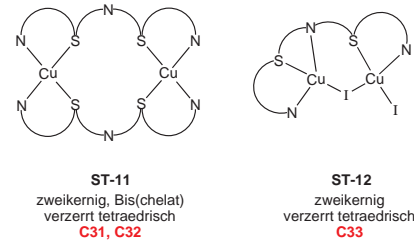
Komplexe mit zweizähligen Thioether-Guanidinliganden



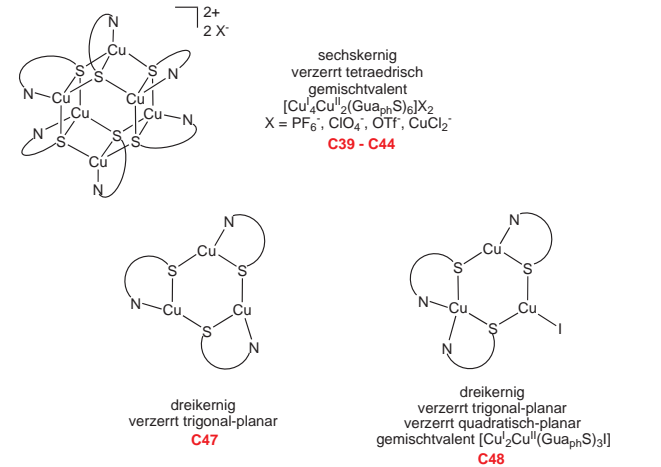
Komplexe mit dreizähligen Thioether-Guanidinliganden



Komplexe mit fünfzähligen Thioether-Guanidinliganden



Komplexe mit dem Thiolat-Liganden Gua_{ph}S⁻



Komplexe mit Disulfid-Guanidinliganden

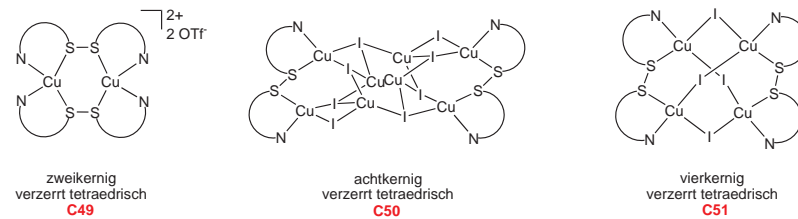


Abbildung 8.2: Schematische Übersicht der synthetisierten Kupfer-Guanidinkomplexe

Ausgangsverbindung selbst zeigt eine intensive NIR-Absorptionsbande bei 1117 nm. Mit Hilfe der Hush-Theorie konnte eine Einordnung der Komplexkationen $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{1+/2+/3+}$ zu Class III valenzdelokalierter Systeme (nach Robin und Day) erfolgen mit Koppelungsenergien ($2 H_{\text{AB}} = \tilde{\nu}_{\text{max}}$) von ca. 8950, 8750 sowie 7500 cm^{-1} . Die beobachteten NIR-Absorptionsbanden gehören damit zu einem $\text{Cu}(\psi) \rightarrow \text{Cu}(\psi^*)$ -Übergang innerhalb des valenzdelokalisierten Systems. Aus der DFT-Analyse des Komplexkations $[\text{Cu}_6(\text{RS})_6]^{2+}$ konnten eine direkte σ -Cu-Cu-Bindung ähnlich wie im Cu_A -Zentrum konnte nicht identifiziert werden. Jedoch könnten die π -Bindungsanteile einen Beitrag zu der elektronischen Wechselwirkung der Kupferatome und damit zur Stabilisierung des Delokalisationszustandes – vergleichbar zur σ -Bindung im Cu_A -Zentrum – leisten.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Thiolat-Komplexen führte über die reduktive Spaltung der Disulfid-Guanidine $(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2$ (**L22-1**, **L22-2**). Die Umsetzung der Disulfid-Verbindungen mit CuCl bzw. CuBr führte zu den thiolatverbrückten zweikernigen Komplexen $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2]$ (**C45**, **C46**) mit dem 2-(Guanidino)benzothiolat-Liganden $\text{Gua}_{ph}\text{S}^-$ und stark antiferromagnetisch gekoppelten Cu^{II} -Atomen. Hierbei besitzen die Cu^{II} -Atome der gefalteten Cu_2S_2 -Einheit (mittlerer Faltungswinkel: 58.0° , Cu-Cu-Abstand: 2.723 Å) eine 'Übergangsgeometrie' zwischen verzerrt tetraedrisch und quadratisch-planar und können elektrochemisch nicht reduziert werden. Die UV/Vis-Spektren der Thiolat-Komplexe besitzen $\text{S}(\pi/\sigma) \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ LMCT-Übergänge mit einer auffälligen 'Doppelbande', die in literaturbekannten $\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{S}_2$ -Komplexen nicht beobachtet wurde. Diese 'Doppelbande' ist ebenfalls charakteristisch für die spektroskopische Signatur von Cu_A -Zentren, die jedoch im Vergleich zu den Thiolat-Guanidinkomplexen eine Blauverschiebung aufweist.

Neben den zweikernigen thiolatverbrückten Kupfer(II)-Komplexen konnten aus der Umsetzung von $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ (**L22-1**) mit CuSPh bzw. CuI , auch die dreikernigen Thiolat-Komplexe $[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]$ (**C47**) und $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3\text{I}]$ (**C48**) erhalten werden. Beide Komplexe zeigen annähernd den gleichen Aufbau, dem ein fast gleichseitiges Cu_3 -Dreieck mit verbrückenden Thiolat-Brücken zu Grunde liegt (Abb. 8.2). In beiden Verbindungen besitzen die Cu^{I} -Atome eine trigonal-planare Koordinationsgeometrie (NS_2 -Donorsatz), während das Cu^{II} -Atom in **C48** eine 'Übergangsgeometrie' zwischen verzerrt tetraedrisch und quadratisch-planar aufweist (N_2S_2 -Donorsatz). Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass **C47** bei einem Potential von 0.080 V vs. NHE (quasi-reversibler Übergang) vermutlich nach einem klassischen 'square-scheme' Mechanismus (erweiterter ECE-Mechanismus) in das Monokation $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]^+$ überführt werden kann. Diese Spezies liegt auch in **C48** vor und stellt das hypothetische Monokation der sechskernigen Komplexkationen $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_3]_2^{2+}$ dar.

Die Umsetzung von $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ führte dagegen zu dem zweikernigen Komplex $[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2](\text{OTf})_2$ (**C49**) mit einem $\text{Cu}(\text{RSSR})_2\text{Cu}$ -Sechsring in einer 'Twist-Konformation' sowie verzerrt tetraedrisch koordinierten Cu^{I} -Atomen. Die

Zugabe von Chalogenid- oder Bromid-Ionen (1 Äq. Et_4NX) zu einer Komplexlösung von **C49** führte unter einer reduktiven Spaltung des Disulfid-Liganden zu den Thiolat-Komplexen $[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2]$ (**C45**, **C46**). Die Rückreaktion konnte durch Ausfällen der Halogenid-Ionen mit AgBF_4 eingeleitet werden. Hin- und Rückreaktion sowie die beteiligten Spezies konnten durch spektroskopische Titrations eindeutig charakterisiert werden. Die Zugabe von zwei Äquivalenten Chalogenid- oder Bromid-Ionen führte über die zweikernigen Thiolat-Spezies **C45** und **C46** zu einer weiteren Disulfid-Spezies (**S1**), die strukturell nicht charakterisiert werden konnte. Weitergehende Untersuchungen legten die Vermutung nahe, dass analog zu **C49** in **S1** ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordinierte disulfid-verbrückte Cu^{I} -Atome vorliegen. Eine koordinationschemische Analyse zeigte, dass insbesondere die 'Übergangsgeometrie' (genau zwischen verzerrt tetraedrisch und quadratisch-planar) der zweikernigen Thiolat-Komplexe die notwendige Flexibilität besitzt um auf Änderungen der äußeren Randbedingungen (Zugabe oder Ausfällen von Halogenid-Ionen) mit einer Umlagerung zu den beobachteten Disulfid-Spezies entsprechend zu reagieren. Insgesamt konnte eine bisher noch unbekannt reversible Disulfid-Thiolat-Disulfid-Austauschreaktion identifiziert und weitergehend charakterisiert werden.

Zusammenfassend wurden in der vorliegenden Arbeit 51 neue Kupferkomplexe synthetisiert und größtenteils röntgenographisch, spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert. Aus dem Pool der synthetisierten und untersuchten Verbindungen konnten zahlreiche Komplexe als strukturelle und/oder funktionelle Modellsysteme für Schwefel-Kupfer-Metalloproteine identifiziert werden.

Kapitel 9

Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Bemerkungen zum experimentellen Teil

Die Präparation und Handhabung der synthetisierten Verbindungen erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, unter streng anaeroben und wasserfreien Bedingungen mittels Schlenk- und Hochvakuum-Techniken oder unter Verwendung von Inertgas-Handschuhboxen. Die handelsüblichen Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und entgast.[185] Für alle durchgeführten Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, käufliche Chemikalien der Firmen Fluka, Sigma-Aldrich, AlfaAesar und Acros ohne weitere Reinigung eingesetzt.

9.2 Analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Avance (500 bzw. 125 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte über die Signale des deuterierten Lösungsmittels. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Die aufgeführten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Im Falle der ^1H -NMR-Spektren erfolgte die Kalibrierung anhand der Signale des nicht deuterierten Anteils des Lösungsmittels.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Feststoffe wurden als KBr-Presslinge vermessen. Flüssigkeiten und Öle wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 45 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Raumtemperaturmessungen erfolgten in Zweistrahltechnik. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Spektrochemische Titrationsen wurden mittels einer faseroptischen Tauchsonde der Firma Hellma durchgeführt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Intensitätsdaten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs Bruker AXS SMART APEX bei -153°C gesammelt (MoK α -Strahlung = 0.71073 \AA und Graphit-Monochromator). Datenreduktion und Absorptionskorrektur wurden mit SAINT und SADABS[186] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten und konventionellen Fouriermethoden gelöst und alle nicht-H-Atome anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXTL[186]). Wasserstoffatome wurden i. R. aus Differenzfouriersynthesen ermittelt und auf idealisierten Lagen isotrop mit Reiter-Modell verfeinert ($U_{\text{isoH}} = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C, N})$ oder $1.5U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl}}, \text{OH})$). In den Verbindungen **C41**, **C42**, und **C49** bzw. **C33**, **C44** und **[HL6-1]Cl** sind die Acetonitril-Moleküle bzw. die OTf-Anionen so stark fehlgeordnet, dass eine sinnvolle Verfeinerung nicht möglich war. Behandlung der Daten mit dem SQUEEZE-Programm aus PLATON[187, 188] führte jeweils zu problemloser Verfeinerung für den geordneten Strukturbereich.

Magnetochemische Messungen: Die ESR- bzw. SQUID-Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim durchgeführt. SQUID-Suszeptometer: MPMS-7, Quantum Design mit einem Feld von 1.0 T, Messbereich 2 bis 300 K. EPR-Spektrometer: Bruker ELEXSYS E500 ausgestattet mit einem Helium-Kryostat (Oxford Instruments ESR 910) und einem Frequenzähler (Hewlett-Packard F HP5253B). Einzelne SQUID-Messungen erfolgten ebenfalls am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden mit einem Analysator Modell 240 der Firma Perkin-Elmer sowie dem vario MICRO Cube der Firma Elementar an der Universität Paderborn durchgeführt. Externe Messungen wurden durch die Laboratorien Ilse Beetz und Beller in Kronach bzw. Göttingen durchgeführt.

Massenspektroskopie: Die Aufnahmen der EI-Massenspektren erfolgte mit dem Massenspektrometer Finnigan MAT 40 über Elektronenstoßionisation bei 70 eV und einer Quelltemperatur von 200°C . Die Aufnahmen der CI-Massenspektren erfolgte ebenfalls mit dem Massenspektrometer Finnigan MAT 40 mit Isobutan als Reaktantgas und einer Quelltemperatur von 130°C . Die ESI- und MS/MS-Massenspektren wurden an der Universität Bielefeld mit dem Massenspektrometer Bruker Esquire 3000 aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Cyclovoltammetrie: Die CV-Messungen wurden im Messzellenstand Metrohm 757 VA Computrace mit dem Programm Computrace Version 2.0 durchgeführt. Die Dreielektrodenanordnung wurde durch eine planare Platinelektrode als Arbeitselektrode (RDE),

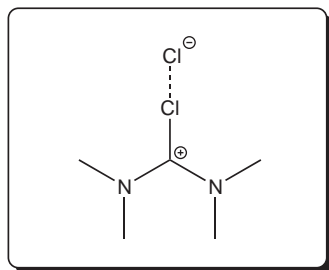
eine Glassy Carbon Gegenelektrode und eine Ag/AgCl-Elektrode mit gesättigter LiCl-Ethanollösung als Referenzelektrode verwirklicht. Alle Lösungen wurden in einer Inertgasbox abgefüllt. Als Leitelektrolyt wurde $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ ($c = 0.2 \text{ mol/l}$) verwendet. Die verwendeten Scangeschwindigkeiten, Lösungsmittel sowie Konzentrationen sind explizit bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Ausgewählte CV-Messungen (bei RT) und coulometrische Messungen (bei -25°C) wurden am Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim aufgenommen. Hierfür wurde folgender Meßzellstand verwendet: EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 273A mit einer Ag/0.01 M AgNO_3 -Referenzelektrode, einer Glassy Carbon Arbeitselektrode ($d = 2\text{mm}$) sowie einer Platin-Gegenelektrode. Die Auswertung erfolgte mit der Software Model 270/250 Research Electrochemistry 4.23. Als Leitelektrolyt wurde $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ ($c = 0.2 \text{ mol/L}$) verwendet. Die Messungen wurden unter Argon in abs. Dichlormethan mit einer Komplexkonzentration von 0.001 mol/l durchgeführt. Die UV-Vis/NIR-Spektren während der coulometrischen Messungen wurden mit dem Perkin Elmer Spektrometer Lambda 19 aufgenommen (Ottle Zelle, $d = 0.5 \text{ cm}$). Die formalen Redoxpotentiale E ergaben sich aus $E = (E_{ox} + E_{red})/2$ und wurden anhand des Bezugssystems $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^+} = 400 \text{ mV vs. NHE}$ auf das Potential vs. NHE bzw. Fc/Fc^+ umgerechnet. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte mit Hilfe der diagnostischen Kriterien nach Nicholson und Shain.[189]

DFT-Rechnungen: Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 durchgeführt.[190] Die Geometrien der Komplexe wurden mit dem B3LYP-Hybridfunktional und dem 6-31g(d)-Basissatz für alle Atome optimiert.[191] Enge Konvergenzkriterien wurden angewendet. Die Startgeometrien für den 6-Kerner wurden aus ihren Einkristallröntgenstrukturanalysen generiert. Frequenzrechnungen bestätigten die gefundenen stationären Punkte als Minima auf der Potentialhyperfläche.

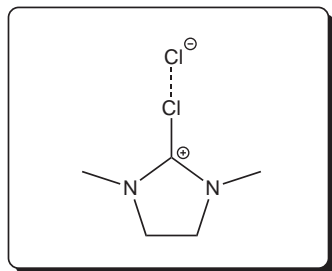
9.3 Synthese und Charakterisierung der Guanidinliganden

9.3.1 Synthese der Vilsmeier-Salze

Synthese von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (V1):



In einem Dreihalschlenkolben, ausgestattet mit einem auf -30°C gekühlten Rückflusskühler, wird Phosgen in eine Lösung aus Tetramethylharnstoff (430 mmol , 50 g) in abs. Toulol (200 mL) bei 0°C für ca. 15 min. eingeleitet. Nach der Zugabe des Phosgens wird die Reaktionslösung für 2 h bei RT gerührt, anschließend für 24 h bei 40°C . Nach dem Abkühlen bis auf RT wird die überstehende Lösung abdekantiert und das erhaltene weiße Salz an der Vakuumpumpe getrocknet, Ausbeute: ca. 95% .[66a]

Synthese von N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (V2):

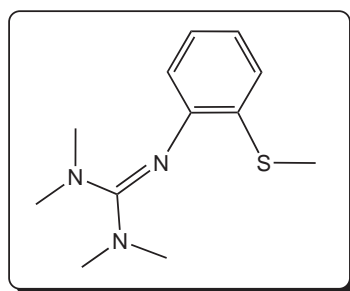
In einen Dreihalschlenkkolben, ausgestattet mit einem auf -30°C gekühlten Rückflusskühler, wird Phosgen in eine Lösung aus 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (300 mmol, 34.2 g) in abs. Toulol (200 mL) bei 0°C für 15 min. eingeleitet. Nach 30 min. wird die Lösung auf RT erwärmt und anschließend bei 40°C für 50 h gerührt. Nachdem die Lösung bis auf RT abgekühlt wurde, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Vilsmeier-Salz als weißes Salz. Ausbeute ca. 90%. [66a]

9.3.2 AAV für die Synthese von Schwefel-Guanidinliganden

Eine Lösung des entsprechenden Vilsmeier-Salzes **V1** oder **V2** in abs. MeCN (60 mL) wird unter Rühren zu einer eisgekühlten Lösung des Mono- oder Bis-Aminothioethers und Triethylamin in abs. MeCN (50 mL) getropft. Dabei wird pro Amino-Gruppe ein Äquivalent Vilsmeier-Salz und Triethylamin eingesetzt. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer NaOH-Lösung (5 ml) versetzt, deren Stoffmenge stöchiometrisch zum eingesetzten Triethylamin gewählt wird. Anschließend wird das Triethylamin und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum Deprotonieren des gebildeten Mono- oder Bis-Guanidinium-Hydrochlorids wird eine wässrige 50 % KOH-Lösung (4-facher Überschuss zum eingesetzten Triethylamin) hinzugegeben und das Produkt – falls nicht anders vermerkt – mit MeCN (3 x 50 mL) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wird anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. [66a]

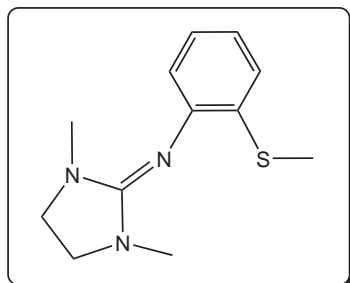
9.3.3 Zweizählige Schwefel-Guanidinliganden

Die Synthese der folgenden Thioamine ist in der entsprechenden Literatur beschrieben: 2-(Methylthio)benzenamin[192], 2-(Ethylthio)benzenamin[193], 2-(Tert-butylthio)benzenamin[194], 2-(Benzylthio)benzenamin[192], 2-(Tritylthio)benzamin[195], 2-(Methylthio)ethanamin[196], 2-(Tert-butylthio)ethanamin[197], 2-(Tritylthio)ethanamin.[198]

**1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(methylthio)phenyl)guanidin (L1-1):**

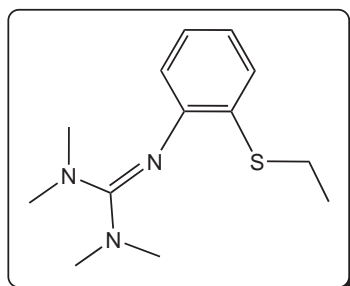
Weißer Feststoff, Ausbeute: 85 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.66 (s, 12H, CH_3), 6.47 (m, 1H, CH), 6.82 (m, 1H, CH), 6.95 (m, 1H, CH), 7.02 (m, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 14.8 (CH_3), 39.5 (CH_3), 120.5 (CH), 120.9 (CH), 124.3 (CH), 124.8 (CH), 130.4 (C_{quat}), 149.2 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3043w, 2978w, 2918m, 2881m, 2804w, 1593s

($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1568 s , 1508 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1464 m , 1435 m , 1400 w , 1379 s , 1282 w , 1234 w , 1205 w , 1144 m , 1122 w , 1065 w , 1038 w , 1020 m , 951 w , 916 w , 847 w , 783 m , 737 m , 706 w , 673 w , 619 w , 540 w . EI-MS (m/z (%.)): 235.2 (54) [M^+], 219.1 (6), 202.0 (30), 188.2 (100) [M^+-SCH_3], 186.1 (16), 153.1 (99), 138.1 (50), 120.1 (16), 109.1 (32), 94.1 (68), 77.1 (30), 69.1 (47), 57.1 (53).



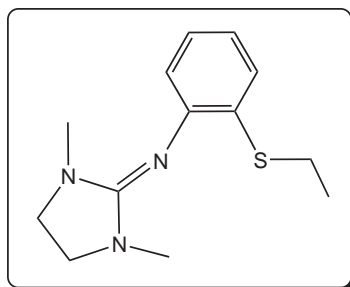
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(methylthio)anilin (L1-2):

Gelber Feststoff, Ausbeute: 71 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 2.38 (s, 3H, CH_3), 2.62 (s, 6H, CH_3), 3.26 (s, 4H, CH_2), 6.77 (m, 1H, CH), 6.86 (m, 1H, CH), 6.96 (m, 1H, CH), 7.01 (m, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 14.6 (CH_3), 34.8 (CH_3), 48.5 (CH_2), 121 (CH), 121.8 (CH), 123.8 (CH), 124.5 (CH), 133.7 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}), 155.3 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3043 w , 2911 m , 2848 m , 1618 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1568 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1500 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1437 m , 1388 m , 1313 w , 1284 m , 1257 w , 1234 w , 1201 w , 1122 w , 1068 w , 1034 m , 970 m , 949 w , 864 w , 847 w , 771 m , 739 m , 702 m , 650 w , 588 w , 540 w , 480 w , 447 w . EI-MS (m/z (%.)): 235.2 (54) [M^+], 219.1 (6), 202 (30), 188.2 (100) [M^+-SCH_3], 186.1 (16), 153.1 (99), 138.1 (50), 120.1 (16), 109.1 (32), 94.1 (68), 77.1 (30), 69.1 (47), 57.1 (53).



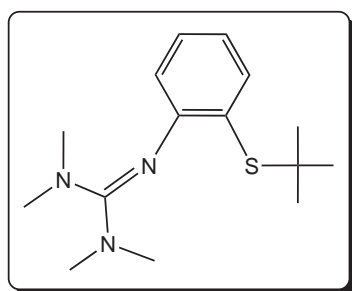
2-(2-(Ethylthio)phenyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (L2-1):

Gelbes Öl, Ausbeute: 85 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 1.25 (t, 3H, CH_3), 2.62 (s, 12H, CH_3), 2.81 (m, 2H, CH_2), 6.47 (d, 1H, CH), 6.74 (t, 1H, CH), 6.96 (t, 1H, CH), 7.06 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 14.0 (CH_3), 25.9 (CH_2), 39.4 (CH_3), 120.3 (CH), 121.6 (CH), 125.1 (CH), 126.4 (CH), 128.7 (C_{quat}), 150.2 (C_{quat}), 159.8 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049 w , 2925 m , 2870 w , 1597 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1570 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1502 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1458 m , 1379 m , 1281 w , 1205 w , 1142 m , 1068 w , 1018 m , 968 m , 920 w , 850 w , 777 w , 739 m , 712 w , 540 w . EI-MS (m/z (%.)): 251.1 (18) [M^+], 236.1 (4) [M^+-CH_3], 216.1 (4), 190.1 (9) [$\text{M}^+-\text{SCH}_2\text{CH}_3$], 181.1 (26), 153.0 (94), 136.0 (25), 124.0 (100), 93.0 (26), 80.0 (66), 65.1 (19).



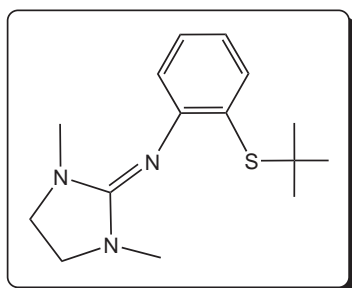
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(ethylthio)anilin (L2-2):

Gelbes Öl, Ausbeute: 90 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 1.28 (t, 3H, CH_3), 2.57 (s, 6H, CH_3), 2.84 (m, 2H, CH_2), 3.20 (s, 4H, CH_2), 6.76 (m, 2H, CH), 6.93 (m, 1H, CH), 7.05 (m, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C, δ [ppm]): 14.1 (CH_3), 25.4 (CH_2), 34.8 (CH_3), 48.4 (CH_2), 117.6 (CH), 120.7 (CH), 122.1 (CH), 125.0 (CH), 126.0 (C_{quat}), 148.4 (C_{quat}), 155.1 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049 w , 2925 m , 2854 m , 1649 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1574 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1437 m , 1394 w , 1281 m , 1122 w , 1070 w , 1032 m , 968 w , 868 w , 769 w , 710 w , 646 w . EI-MS (m/z (%.)): 249.1 (7) [M^+], 216.1 (7), 188.1 (6) [$\text{M}^+-\text{SCH}_2\text{CH}_3$], 153.0 (91), 138.0 (6), 124.0 (100), 98.1 (18), 93.0 (21), 80.0 (70), 65.0 (17).



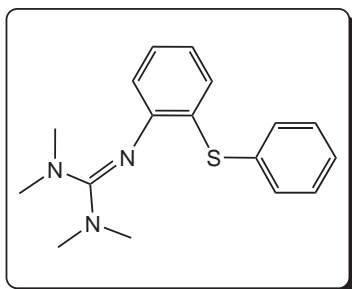
2-(2-(Tert-butylthio)phenyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (L3-1):

Gelbes Öl, Ausbeute: 65 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.19 (s, 9H, CH_3), 2.58 (s, 12H, CH_3), 6.71 (m, 2H, CH), 7.08 (m, 1H, CH), 7.09 (t, 1H, CH), 7.37 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 31.3 (CH_3), 39.3 (CH_3), 119.3 (CH), 123.4 (CH), 124.0 (C_{quat}), 129.2 (CH), 138.3 (CH), 156.1 (C_{quat}), 160.1 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3047 w , 2956 m , 2856 m , 1658 s , 1577 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1522 w ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1487 m , 1454 m , 1413 w , 1392 m , 1361 w , 1281 m , 1242 m , 1151 w , 1030 w . EI-MS (m/z (%.)): 279.3 (36) [M^+], 222.2 (16) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 190.1 (14) [$\text{M}^+ - \text{StBu}$], 179.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 136.1 (19), 100.1 (10) [$\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$].



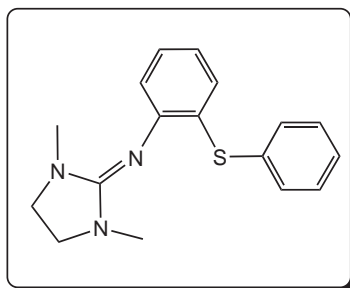
2-(Tert-butylthio)-N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-anilin (L3-2):

Gelbes Öl, Ausbeute: 55 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.23 (s, 9H, CH_3), 2.50 (s, 6H, CH_3), 3.18 (s, 4H, CH_2), 6.72 (d, 1H, CH), 6.87 (t, 1H, CH), 7.09 (t, 1H, CH), 7.39 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 31.4 (CH_3), 34.7 (CH_3), 45.0 (C_{quat}), 48.3 (CH_2), 119.7 (CH), 123.2 (CH), 124.5 (C_{quat}), 129.1 (CH), 138.6 (CH), 150.4 (C_{quat}), 154.7 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3047 w , 2920 m , 2804 w , 1603 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1574 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1504 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1454 s , 1427 m , 1377 s , 1279 w , 1234 w , 1203 w , 1140 s , 1016 w . EI-MS (m/z (%.)): 277.2 (57) [M^+], 220.1 (18) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 188.2 (22.1) [$\text{M}^+ - \text{StBu}$], 178.1 (20), 125.1 (100), 98.1 (26), 57.1 (12) [tBu^+].



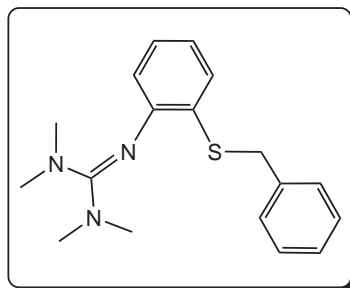
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(phenylthio)phenyl)guanidin (L4-1):

Gelbes Öl, Ausbeute: 84 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.59 (s, 12H, CH_3), 6.66 (m, 2H, CH), 7.01 (m, 2H, CH), 7.09 (m, 1H, CH), 7.17 (m, 2H, CH), 7.25 (m, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 39.4 (CH_3), 120.5 (CH), 122.5 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (C_{quat}), 127.6 (CH), 128.9 (CH), 129.6 (CH), 131.1 (CH), 134.5 (CH), 136.3 (C_{quat}), 151.6 (C_{quat}), 159.8 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3053 m , 3001 m , 2926 s , 2885 m , 2792 w , 1599 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1568 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1504 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1475 m , 1455 m , 1439 w , 1381 s , 1282 w , 1238 w , 1205 w , 1142 m , 1059 w , 1018 w . EI-MS (m/z (%.)): 299.1 (22) [M^+], 267.1 (1), 255.1 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$], 228.1 (13), 212.0 (10), 201.1 (65) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 179.1 (17), 167.1 (14), 149.0 (6), 116.1 (34), 100.1 (8) [$\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$], 72.0 (100), 44.1 (27).



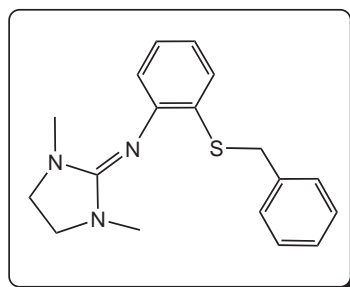
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(phenylthio)anilin (L4-2):

Gelbes Öl, Ausbeute: 72 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.54 (s, 6H, CH_3), 3.15 (s, 4H, CH_2), 6.72 (m, 1H, CH), 6.87 (m, 1H, CH), 7.03 (m, 3H, CH), 7.16 (m, 2H, CH), 7.39 (m, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 34.7 (CH_3), 48.4 (CH_2), 120.7 (CH), 122.8 (CH), 126.5 (CH), 127.0 (CH), 128.4 (C_{quat}), 129.0 (CH), 129.9 (CH), 131.2 (CH), 132.1 (CH), 137.3 (C_{quat}), 149.3 (C_{quat}), 155.0 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 2964w, 2925m, 2854m, 1649s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1574m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1483m, 1437m, 1414w, 1394w, 1281m, 1252w, 1198vw, 1157vw, 1122w, 1070w, 1032m, 991vw, 968m, 868w, 769w, 737m, 710w, 646w, 586vw, 540vw. EI-MS (m/z (%)): 297.1 (5) [M^+], 264.1 (1), 201.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 186.0 (14), 167.1 (18), 139.1 (3), 114.1 (13), 96.0 (5), 80.1 (14), 65.0 (9).



2-(2-(Benzylthio)phenyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (L5-1):

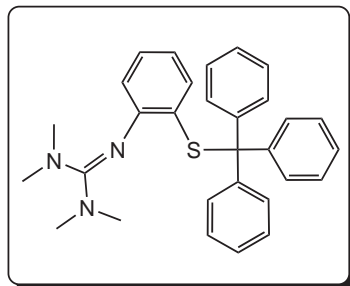
Gelber Feststoff, Ausbeute: 69 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.68 (s, 12H, CH_3), 4.10 (s, 2H, CH_2), 6.59 (d, 1H, CH), 6.80 (t, 1H, CH), 7.03 (t, 1H, CH), 7.15 (d, 1H, CH), 7.21 (t, 1H, CH), 7.28 (t, 2H, CH), 7.36 (d, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 37.3 (CH_2), 39.5 (CH_3), 120.5 (CH), 121.7 (CH), 126.1 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.4 (CH), 128.7 (C_{quat}), 129.1 (CH), 136.6 (C_{quat}), 137.8 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3053w, 3030w, 3003w, 2918m, 2848m, 2790w, 1589m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1558s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1500m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1460m, 1425m, 1377s, 1279w, 1232w, 1207w, 1144m, 1066m, 1038m, 1020s, 914w, 850w, 806vw, 777m, 715s, 696m, 682w, 621w, 571w, 545w, 498vw, 484w, 461w, 445w. EI-MS (m/z (%)): 313.0 (100) [M^+], 280.0 (31), 269.1 (8) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 242.0 (5), 237.0 (10) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 222.0 (14) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Ph}$], 215.0 (20), 190.0 (12) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_2\text{Ph}$], 179.0 (76), 148.9 (28), 135.9 (20), 124.0 (9) [SCH_2Ph^+], 91.0 (76), 72.0 (20).



2-(Benzylthio)-N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin (L5-2):

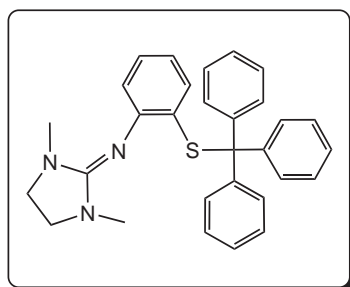
Weißer Feststoff, Ausbeute: 60 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.63 (s, 6H, CH_3), 3.25 (s, 4H, CH_2), 4.11 (s, 2H, CH_2), 6.80 (m, 2H, CH), 7.01 (t, 1H, CH), 7.14 (d, 1H, CH), 7.21 (t, 1H, CH), 7.28 (t, 2H, CH), 7.38 (d, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 34.8 (CH_3), 36.6 (CH_2), 48.5 (CH_2), 120.8 (CH), 122.3 (CH), 125.7 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.3 (CH), 129.1 (CH), (CH), 129.3 (C_{quat}), 137.9 (C_{quat}), 148.6 (C_{quat}), 155.2 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3053w, 3030w, 3003vw, 2933m, 2920m, 2868m, 2839m, 1954vw, 1973vw, 1635vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1572s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1493m, 1469m, 1437s, 1410m, 1394m, 1309w, 1281m, 1236m, 1192m, 1155vw, 1140w, 1126m, 1070m, 1032s, 1003w, 991w, 970m, 920w, 858w, 845w, 816vw, 783m, 764m, 735s, 717s, 698m,

648*m*, 596*w*, 586*w*, 571*w*, 545*w*. EI-MS (*m/z* (%)): 311.2 (100) [M⁺], 278.2 (89), 220.2 (62) [M⁺-CH₂Ph], 202.2 (43), 187.2 (96), 177.2 (40), 165.1 (83), 150.1 (29), 136.0 (52), 126.2 (47), 109.1 (33), 91.1 (55) [CH₂Ph⁺], 70.1 (28), 56.1 (95).



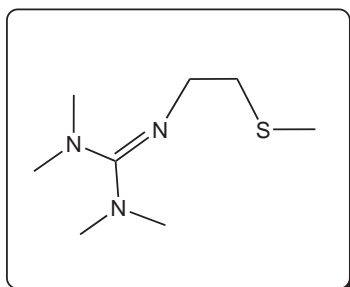
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(tritylthio)phenyl)guanidin (L6-1):

Das Rohprodukt wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Einengen auf ca. 20 ml kristallisiert das Produkt bei -25°C als weißer Feststoff aus. Ausbeute: 83 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.69 (s, 12H, CH₃), 6.37 (d, 1H, CH), 6.58 (t, 1H, CH), 6.9 (t, 1H, CH), 7.1 (d, 1H, CH), 7.25 (m, 9H, Try-CH.), 7.43 (m, 6H, Try-CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 39.3 (CH₃), 70.9 (C_{quat}), 119.2 (CH), 122.1 (CH), 126.6 (CH), 127.5 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 131.7 (CH), 137.8 (CH), 144.5 (C_{quat}), 145.0 (C_{quat}), 152.1 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3055*w*, 3927*w*, 2872*w*, 1629*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1573*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1486*m*, 1440*m*, 1396*m*, 1282*m*, 1033*w*, 966*m*, 740*m*, 700*s*, 622*w*. EI-MS (*m/z* (%)): 465.2 (30) [M⁺], 243.0 (100) [CPh₃⁺], 223.0 (35) [M⁺-CPh₃], 179.0 (80), 149.0 (32), 136.0 (21), 44.0 (18).



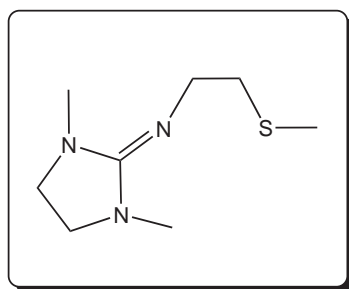
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(tritylthio)anilin (L6-2):

Das Rohprodukt wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Einengen auf ca. 20 ml kristallisiert das Produkt bei -25°C als weißer Feststoff aus. Ausbeute: 85 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.69 (s, 6H, CH₃), 3.27 (s, 4H, CH₂), 6.33 (t, 1H, CH), 6.45 (d, 1H, CH), 6.73 (d, 1H, CH), 6.84 (t, 1H, CH), 7.20 (m, 9H, Try-CH.), 7.46 (m, 6H, Try-CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 34.8 (CH₃), 58.5 (CH₂), 69.7 (C_{quat}), 119.7 (CH), 122.2 (CH), 126.5 (CH), 127.5 (CH), 127.29 (CH), 130.0 (CH), 130.5 (CH), 131.2 (CH), 137.8 (CH), 144.4 (C_{quat}), 144.8 (C_{quat}), 149.6 (C_{quat}), 155.7 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3054*w*, 3933*w*, 2854*w*, 1635*vs* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1573*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1488*s*, 1440*s*, 1392*m*, 1278*m*, 1031*w*, 968*m*, 740*w*, 698*s*, 624*w*. EI-MS (*m/z* (%)): 463.3 (10) [M⁺], 243.2 (30) [CPh₃⁺], 220.1 (100) [M⁺-CPh₃], 191.1 (27), 165.0 (80), 136.0 (21), 109.0 (10), 56.0 (9).



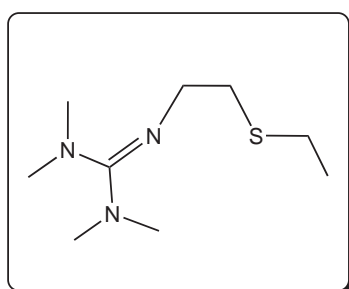
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(methylthio)ethyl)guanidin (L7-1):

Hellgrüne Flüssigkeit, Ausbeute: 64 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 1.81 (s, 3H, CH₃), 2.37 (t, 2H, CH₂), 2.38 (s, 6H, CH₃), 2.47 (s, 6H, CH₃), 3.05 (t, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 15.6 (CH₃), 37.1 (CH₂), 38.6 (CH₃), 39.4 (CH₃), 49.4 (CH₂), 160.4 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2993*m*, 2912*s*, 2871*s*, 2800*m*, 1616*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1496*m*, 1450*m*, 1404*vw*, 1367*s*, 1313*w*, 1284*w*, 1234*m*, 1132*s*, 1109*w*, 1063*w*. EI-MS (*m/z* (%)): 189.1 (14) [M⁺], 142.1 (15) [M⁺-SCH₃], 128.1 (37) [M⁺-CH₂SCH₃], 97.1 (8), 85.1 (100), 75.1 (26) [CH₂CH₂SCH₃⁺], 69.0 (19), 61.0 (9) [CH₂SCH₃⁺].



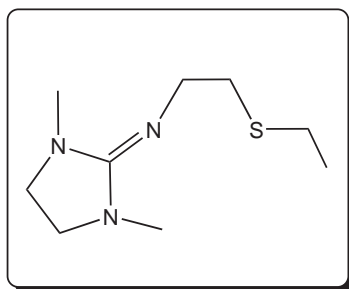
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(methylthio)ethanamin (L7-2):

Gelbe Flüssigkeit, Ausbeute: 75 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.02 (s, 3H, CH_3), 2.52 (t, 2H, CH_2), 2.64 (s, 6H, CH_3), 3.02 (d, 4H, CH_2), 3.45 (t, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 16.0 (CH_3), 30.2 (CH_3), 31.4 (CH_3), 36.1 (CH_2), 37.4 (CH_2), 48.0 (CH_2), 49.4 (CH_2), 157.4 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2914 m , 2833 s , 1662 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1481 m , 1437 m , 1412 w , 1383 m , 1350 w , 1265 m , 1219 w , 1198 vw . EI-MS (m/z (%.)): 187.1 (13) [M^+], 140.1 (10) [$\text{M}^+-\text{CH}_3\text{S}$], 126.1 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{SCH}_3$], 114.1 (23), 98.1 (5), 85.1 (17), 69.0 (16), 56.1 (32).



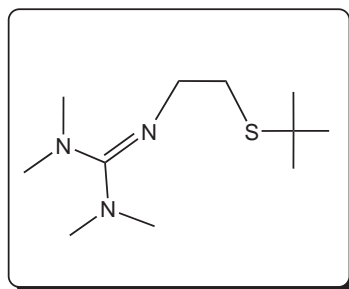
2-(2-(Ethylthio)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (L8-1):

Gelbes Öl, Ausbeute: 85 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.04 (t, 3H, CH_3), 2.36 (q, 2H, CH_2), 2.45 (s, 6H, CH_3), 2.48 (t, 2H, CH_2), 2.54 (s, 6H, CH_3), 3.12 (t, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 14.9 (CH_3), 26.0 (CH_2), 34.5 (CH_2), 38.6 (CH_3), 39.4 (CH_3), 50.0 (CH_2), 160.4 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2916 s , 2870 s , 2800 w , 1620 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1496 s , 1452 s , 1404 w , 1367 s , 1313 w , 1236 m , 1132 s , 1063 m , 1001 m , 980 w , 912 m , 785 w , 746 m , 706 w , 656 w , 580 m , 538 w . EI-MS (m/z (%.)): 203.1 (5) [M^+], 174.1 (2) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3$], 143.1 (19), 128.1 (23) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$], 115.0 (2), 97.0 (7), 89.1 (22) [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$], 85.0 (100), 71.0 (16), 61.0 (10) [$\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$].



N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(ethylthio)ethanamin (L8-2):

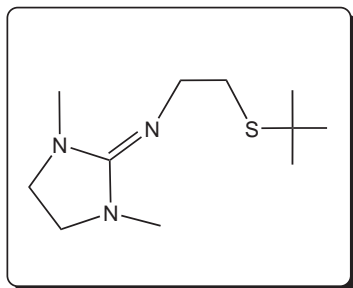
Gelbes Öl, Ausbeute: 90 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.11 (t, 3H, CH_3), 2.45 (q, 2H, CH_2), 2.54 (t, 2H, CH_2), 2.65 (s, 6H, CH_3), 3.02 (s, 4H, CH_2), 3.44 (t, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 15.0 (CH_3), 26.2 (CH_2), 34.8 (CH_2), 36.2 (CH_3), 48.5 (CH_2), 49.3 (CH_2), 157.3 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2924 s , 2833 s , 1662 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1481 m , 1437 m , 1414 m , 1383 s , 1350 m , 1265 s , 1217 m , 1198 w , 1119 w , 1066 w , 1018 w . EI-MS (m/z (%.)): 201.1 (6) [M^+], 172.1 (3) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3$], 149.1 (3), 141.2 (26), 126.1 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$], 112.1 (5) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$], 89.1 (5) [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3^+$], 85.1 (6), 69.1 (11).



2-(2-(Tert-butylthio)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (L9-1):

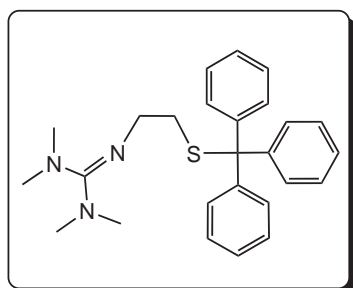
Gelbes Öl, Ausbeute: 78 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.18 (s, 9H, CH_3), 2.50 (s, 6H, CH_3), 2.54 (t, 2H, CH_2), 2.59 (s, 6H, CH_3), 3.12 (t, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 31.0 (CH_3), 31.4 (CH_2), 38.7 (CH_3), 39.5 (CH_3), 41.5 (C_{quat}), 50.2 (CH_2), 160.3 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2956 m , 2924 m , 2895 m , 2800 w , 1618 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1496 w , 1456 w , 1404 vw , 1363 m , 1313 w , 1130 w . EI-MS

(*m/z* (%.)): 232.3 (100) [M^+], 187.2 (4), 174.1 (1) [$M^+ - tBu$], 128.2 (8) [$M^+ - CH_2StBu$], 85.1 (10), 57.1 (58) [tBu^+].



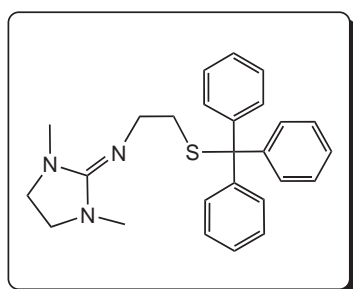
2-(Tert-butylthio)-N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethanamin (L9-2):

Gelbes Öl, Ausbeute: 66 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 1.18 (s, 9H, CH_3), 2.52 (t, 2H, CH_2), 2.69 (s, 6H, CH_3), 3.01 (s, 4H, CH_2), 3.40 (t, 2H, CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 28.7 (CH_3), 30.3 (CH_3), 31.1 (CH_3), 31.8 (CH_2), 35.8 (CH_2), 41.6 (C_{quat}), 48.4 (CH_2), 49.5 (CH_2), 157.2 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3305 m , 2958 s , 2859 s , 1662 vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1481 m , 1458 m , 1439 m , 1414 m , 1383 s , 1363 m , 1348 w , 1265 s , 1213 w , 1163 m , 1140 vw , 1119 w , 1018 w . EI-MS (*m/z* (%.)): 230.2 (77) [M^+], 204.2 (2), 126.2 (8) [$M^+ - CH_2StBu$], 115.3 (8), 57.1 (100) [tBu^+].



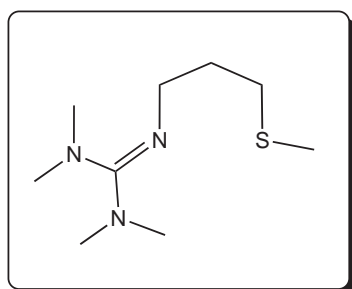
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(tritylthio)ethyl)guanidin (L10-1):

Das Rohprodukt wurde mit THF extrahiert. Umkristallisiert aus MeCN, weißer Feststoff. Ausbeute: 77 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 2.36 (t, 2H, CH_2), 2.65 (s, 12H, CH_3), 3.09 (t, 2H, CH_2), 7.15 (t, 3H, CH), 7.28 (t, 6H, CH), 7.45 (d, 6H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 35.3 (CH_2), 38.9 (CH_3), 39.5 (CH_3), 48.6 (CH_2), 66.2 (C_{quat}), 126.4 (CH), 127.7 (CH), 129.7 (CH), 145.4 (C_{quat}), 160.7 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3045 w , 3014 w , 2993 w , 2949 w , 2925 m , 2871 m , 2829 m , 2794 m , 1691 m ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1614 vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1492 m , 1446 m , 1400 w , 1363 s , 1311 w , 1286 w , 1236 w , 1201 w , 1180 w , 1132 m , 1078 w , 1061 w , 1026 m , 993 w , 978 w , 906 w , 850 w , 771 m , 756 m , 742 s , 698 s , 678 w , 623 m , 578 w , 525 w . CI-MS (*m/z* (%.)): 418.3 (18) [$M^+ + H$], 373.2 (10) [$M^+ - N(CH_3)_2$], 349.3 (73), 342.3 (7), 282.2 (28), 257.3 (8), 243.1 (14) [CPh_3^+], 231.3 (16), 176.1 (44), 142.2 (69) [$M^+ - SCPh_3$], 116.1 (100), 72.1 (10).



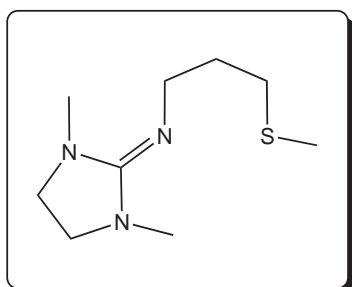
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(tritylthio)ethanamin (L10-2):

Das Rohprodukt wurde mit THF extrahiert. Umkristallisiert aus MeCN, weißer Feststoff. Ausbeute: 80 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 2.42 (t, 2H, CH_2), 2.71 (s, 6H, CH_3), 3.12 (s, 4H, CH_2), 3.38 (t, 2H, CH_2), 7.18 (t, 3H, CH), 7.27 (t, 6H, CH), 7.46 (t, 6H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 35.6 (CH_2), 36.2 (CH_3), 46.6 (CH_2), 49.4 (CH_2), 66.2 (C_{quat}), 126.4 (CH), 127.8 (CH), 129.7 (CH), 145.3 (C_{quat}), 157.6 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3055 w , 3026 w , 2964 w , 2927 m , 2864 m , 2816 m , 1653 s ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1493 m , 1441 m , 1419 w , 1387 m , 1352 w , 1317 w , 1269 m , 1200 w , 1178 m , 1078 w , 1024 m , 964 m , 930 w , 893 w , 847 w , 742 m , 700 s , 640 w , 621 m , 584 w , 523 w , 507 w , 499 m . EI-MS (*m/z* (%.)): 416.2 (8) [$M^+ + H$], 393.3 (6), 340.2 (23), 306.2 (13), 287.2 (36), 243.1 (9) [CPh_3^+], 227.2 (68), 174.1 (100) [$M^+ - CPh_3$], 114.1 (61).



1,1,3,3-Tetramethyl-2-(3-(methylthio)propyl)guanidin (L11-1):

Das Rohprodukt wurde mit THF extrahiert. Destillation (Sdp. 95°C/0.04 mbar), farbloses Öl. Ausbeute: 72 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 1.59 (m, 2H, CH₂), 1.86 (s, 3H, CH₃), 2.34 (t, 2H, CH₂), 2.43 (s, 6H, CH₃), 2.53 (s, 6H, CH₃), 2.98 (t, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 15.4 (CH₃), 32.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 39.4 (CH₃), 48.2 (CH₂), 160.1 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2915_m, 2850_m, 1741_m, 1650_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1481_w, 1442_w, 1382_m, 1259_m, 1155_m. EI-MS (m/z (%.)): 203.1 (5) [M⁺], 188.1 (57) [M⁺-CH₃], 156.1 (19) [M⁺-SCH₃], 142.2 (48) [M⁺-CH₂SCH₃], 128.1 (45) [M⁺-(CH₂)₂SCH₃], 104.0 (29), 89.1 (88) [M⁺-NC(N(CH₃)₂)₂], 71.1 (45), 57.1 (77), 30.0 (74).

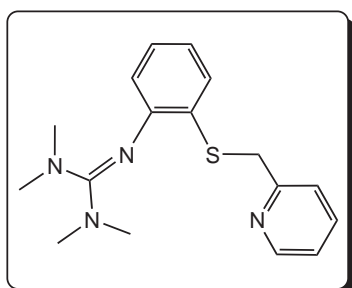


N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-3-(methylthio)propan-1-amin (L11-2):

Das Rohprodukt wurde mit THF extrahiert. Destillation (Sdp. 120°C/0.04 mbar), farbloses Öl. Ausbeute: 75 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 1.64 (q, 2H, CH₂), 1.92 (s, 6H, CH₃), 2.43 (t, 2H, CH₂), 2.60 (s, 3H, CH₃), 2.97 (s, 4H, CH₂), 3.27 (t, 2H, CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 15.5 (CH₃), 32.0 (CH₂), 32.6 (CH₂), 39.2 (CH₃), 46.2 (CH₂), 49.4 (CH₂), 157.4 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2915_m, 2836_m, 1660_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1482_w, 1438_w, 1378_m, 1267_m, 1195_m. EI-MS (m/z (%.)): 201.1 (6) [M⁺], 186.1 (29) [M⁺-CH₃], 154.1 (5) [M⁺-SCH₃], 140.1 (12) [M⁺-CH₂SCH₃], 126.1 (95) [M⁺-(CH₂)₂SCH₃], 98.1 (5), 56 (9), 42 (5).

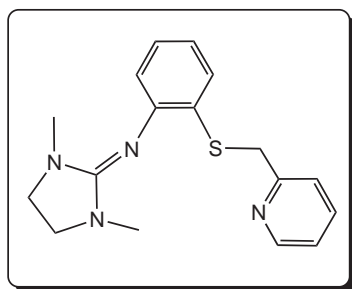
9.3.4 Dreizählige Schwefel-Guanidinliganden

Die Synthese der folgenden Thioamine ist in der entsprechenden Literatur beschrieben: 2-(Pyridin-2-ylmethylthio)anilin[192], 2-(2-Aminoethylthio)-N,N-dimethylethanamin[199], 2,2-Thiodiethanamin.[200]



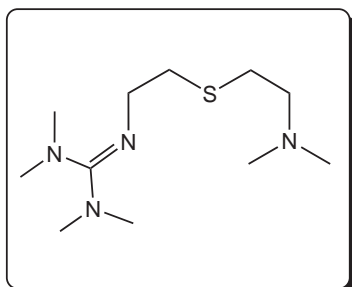
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(pyridin-2-ylmethylthio)phenyl)guanidin (L12-1):

Hellbraunes Öl, Ausbeute: 72 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.66 (s, 12H, CH₃), 4.22 (s, 2H, CH₂), 6.54 (d, 1H, CH), 6.73 (t, 1H, CH), 6.99 (t, 1H, CH), 7.08 (t, 1H, CH), 7.13 (d, 1H, CH), 7.32 (d, 1H, CH), 7.52 (t, 1H, CH), 8.50 (d, 1H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 38.9 (CH₂), 39.5 (CH₃), 120.5 (CH), 121.5 (CH), 121.8 (CH), 123.1 (CH), 126.2 (CH), 127.8 (CH), 127.9 (CH), 136.4 (CH), 149.1 (C_{quat}), 150.4 (C_{quat}), 158.4 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3045_w, 3006_w, 2931_m, 2881_m, 2796_w, 1589_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1558_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1509_m, 1463_m, 1434_m, 1376_s, 1284_w, 1232_w, 1205_w, 1139_s, 1016_m. EI-MS (m/z (%.)): 314.1 (6) [M⁺], 269.0 (8), 216.0 (10), 183.0 (25), 178.1 (64), 167 (36), 149.0 (84), 135.0 (28), 116.0 (36), 93.0 (55) [SCH₂C₅H₄N⁺], 72.0 (100), 12.1 (5), 44.0 (35) [N(CH₃)₂⁺].



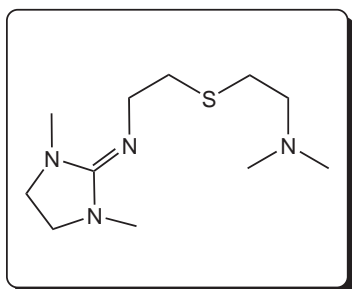
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(pyridin-2-ylmethylthio)anilin (L12-2):

Hellbraunes Öl, Ausbeute: 75 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.55 (s, 6H, CH_3), 3.21 (s, 4H, CH_2), 4.20 (s, 2H, CH_2), 6.70 (t, 1H, CH), 6.75 (d, 1H, CH), 6.93 (t, 1H, CH), 7.07 (d, 2H, CH), 7.34 (d, 1H, CH), 7.50 (t, 2H, CH), 8.45 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 34.8 (CH_3), 38.2 (CH_2), 48.4 (CH_2), 120.7 (CH), 121.7 (CH), 122.2 (CH), 123.0 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (CH), 130.5 (C_{quat}), 148.7 (C_{quat}), 155.5 (C_{quat}), 158.7 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 2928w, 2851m, 1649vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1573vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1474m, 1428m, 1390s, 1276s, 1238w, 1033m. EI-MS (m/z (%.)): 312.1 (100) [M^+], 279.0 (64), 220.0 (10), 202.0 (16), 188.3 (32) [$\text{M}^+ - \text{SCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$], 165.0 (24), 135.0 (16), 114.0 (66), 93.0 (55) [$\text{SCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$], 65.0 (16), 56.0 (28).



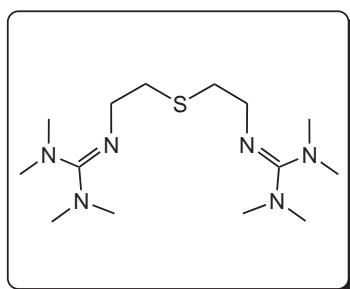
2-(2-(2-(Dimethylamino)ethylthio)ethyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (L13-1):

Gelbes Öl, Ausbeute: 61 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.13 (s, 6H, CH_3), 2.39 (t, 2H, CH_2), 2.55 (s, 6H, CH_3), 2.54 (m, 2H, CH_2), 2.57 (m, 2H, CH_2), 2.63 (s, 6H, CH_3), 3.22 (t, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 30.1 (CH_2), 35.2 (CH_2), 38.7 (CH_3), 39.5 (CH_3), 45.3 (CH_3), 50.1 (CH_2), 59.6 (CH_2), 160.5 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2935m, 2775m, 1619vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1497w, 1451m, 1376m, 1231w, 1125m, 1063w, 1003w, 911w, 850w. EI-MS (m/z (%.)): 246.0 (3) [M^+], 202.1 (18) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 175 (84) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 142.2 (90) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 128.0 (70) [$\text{M}^+ - \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 100.1 (75) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 85.0 (95), 70.0 (90), 58.0 (100), 44.0 (64). CI-MS (m/z (%.)): 247.2 (65) [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 149.2 (25), 57.1 (100), 44.0 (32).



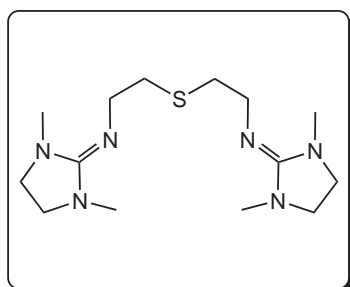
2-(2-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)ethylthio)-N,N-dimethylethanamin (L13-2):

Gelbes Öl, Ausbeute: 82 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.09 (s, 6H, CH_3), 2.36 (t, 2H, CH_2), 2.55 (t, 2H, CH_2), 2.62 (t, 2H, CH_2), 2.75 (s, 6H, CH_3), 3.16 (s, 4H, CH_2), 3.45 (t, 2H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 29.7 (CH_2), 34.5 (CH_2), 36.1 (CH_3), 45.3 (CH_3), 47.2 (CH_2), 49.3 (CH_2), 59.4 (CH_2), 158.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2942m, 2829m, 2775m, 1657vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1451m, 1390m, 1269m, 1125w, 1041m, 949m, 850w. EI-MS (m/z (%.)): 244.0 (5) [M^+], 200.1 (10) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 175.0 (75) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 140.2 (80) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 126.0 (88) [$\text{M}^+ - \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 98.0 (55) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 83.0 (28), 71.1 (82), 58.1 (100), 42.0 (74), 30.0 (56). CI-MS (m/z (%.)): 245.2 (65) [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 149.1 (55), 115.1 (32), 57.1 (100), 42.0 (32).



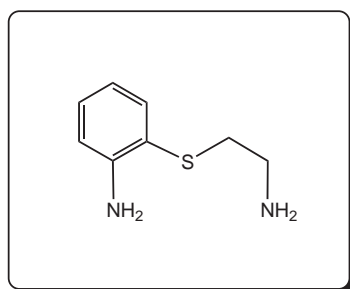
2,2-(2,2-Thiobis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L14-1):

Orangenes Öl, Ausbeute: 76 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.42 (s, 12H, CH_3), 2.46 (t, 2H, CH_2 , $^3\text{J} = 7.41$ Hz), 2.51 (s, 12H, CH_3), 3.09 (t, 2H, CH_2 , $^3\text{J} = 7.31$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 34.7 (CH_2), 38.6 (CH_3), 39.4 (CH_3), 48.8 (CH_2), 160.3 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2996 m , 2882 m , 2798 w , 1611 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1497 m , 1444 w , 1368 s , 1246 w , 1132 m , 1055 w , 1003 w , 904 w . EI-MS (m/z (%.)): 317.3 (3) [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 272 (5) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 202.1 (5) [$\text{M}^+ - \text{NC}((\text{NCH}_3)_2)_2$], 175.1 (80) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 142.2 (84) [$\text{M}^+ - \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 128 (44) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 97.1 (10), 85.0 (100), 71.0 (44), 44.0 (13). CI-MS (m/z (%.)): 317.3 (3) [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 228.3 (10), 142.2 (5), 121.1 (23), 57.1 (100), 43.1 (34).



2,2-Thiobis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidene)ethanamin) (L14-2):

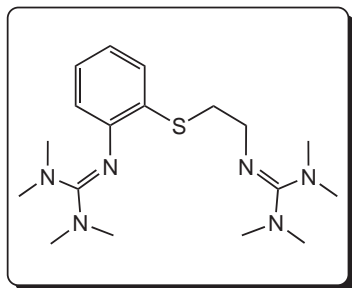
Orangenes Öl, Ausbeute: 78 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.47 (m, 4H, CH_2), 2.54 (s, 12H, CH_3), 2.91 (s, 8H, CH_2), 3.34 (m, 4H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 35.4 (CH_2), 35.8 (CH_3), 38.6 (CH_2), 49.2 (CH_2), 157.2 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2920 m , 2836 m , 1665 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1489 m , 1436 w , 1383 m , 1262 s , 1079 w , 1017 w , 949 w , 728 w . EI-MS (m/z (%.)): 313 (3) [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 200.1 (5) [$\text{M}^+ - \text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 173.1 (80) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 140.1 (58) [$\text{M}^+ - \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 126.0 (11) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 124.1 (10), 113.1 (5), 69.1 (16), 56.0 (40), 42.0 (24). CI-MS (m/z (%.)): 313.3 (3) [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 224.2 (5), 217.2 (40), 140.2 (14), 121.0 (10), 57.1 (100), 43.1 (36).



2-(2-Aminoethylthio)anilin ($\text{S}_{\text{Amin-1}}$):

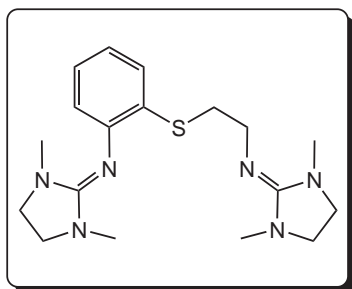
Zu einer Ethanolat-Lösung aus Natrium (1.4 g, 61 mmol) in 500 ml abs. Ethanol wird 2-Aminothiophenol (30 mmol, 3.75 g) gelöst in 20 ml abs. Ethanol bei 0°C in 1 - 2 ml Schritten hinzugegeben. Zu der erhaltenen Suspension wird 2-Bromoethanamin-Hydrobromid (30 mmol, 6.1 g) portionsweise zugegeben und anschließend für weitere 30 min. gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung für 6 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 200 ml Wasser versetzt und mit Et_2O (3 x 60 ml) ausgeschüttelt. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingengt. Durch fraktionierte Destillation bei 125°C (0.04 mbar) wird das Produkt in Form eines hellgelben Öls erhalten. Ausbeute: 2.3 g (45 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.28 (s, 2H, NH_2), 2.81 (m, 4H, CH_2), 3.67 (s, 2H, NH_2), 6.65 (m, 2H, CH), 7.08 (t, 1H, CH), 7.35 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 38.8 (CH_2), 41.6 (CH_2), 115.0 (CH), 117.0 (C_{quat}), 118.4 (CH), 129.8 (CH), 136.0 (CH), 148.5 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3431 m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3347 m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3172 m , 3057 w , 2928 w , 2859 w , 1604 s , 1482 s , 1444 m ,

1307*m*. EI-MS (*m/z* (%.)): 168.1 (25) [M^+], 149.0 (18), 139.0 (44) [$M^+ - CH_2NH_2$], 125.0 (100) [$M^+ - (CH_2)_2NH_2$], 93.1 (16) [$M^+ - S(CH_2)_2NH_2$], 80 (25), 65.0 (8), 44 (16), 30 (36).



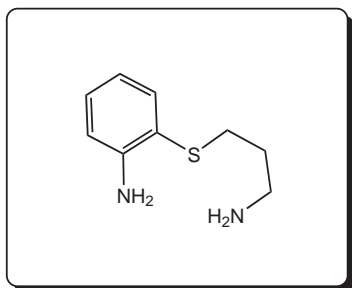
Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)-2-(2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)ethylthio)anilin (L15-1):

Braunes Öl, Ausbeute: 87 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 2.58 (s, 12H, CH_3), 2.59 (s, 12H, CH_3), 2.94 (2H, CH_2), 3.29 (2H, CH_2), 6.43 (1H, CH), 6.69 (1H, CH), 6.86 (1H, CH), 7.09 (1H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 34.5 (CH_2), 38.8 (CH_3), 39.4 (CH_3), 48.7 (CH_2), 120.2 (CH), 121.4 (CH), 125.1 (CH), 126.4 (CH), 128.8 (C_{quat}), 153.2 (C_{quat}), 160.6 (C_{qua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049*w*, 3997*w*, 2922*m*, 2879*w*, 2792*w*, 1601*s* ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1563*s* ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1506*m*, 1445*m*, 1421*m*, 1373*s*, 1284*w*, 1232*w*, 1137*s*. EI-MS (*m/z* (%.)): 364.2 (2) [M^+], 320.2 (2) [$M^+ - N(CH_3)_2$], 305.0 (12) [$M^+ - N(CH_3)_2 - CH_3$], 249.1 (4) [$M^+ - NC(N(CH_3)_2)_2$], 223.1 (40) [$M^+ - (CH_2)_2NC(N(CH_3)_2)_2$], 179.1 (76), 149.0 (30), 142.0 (64), 85.0 (100), 71.0 (16), 44.0 (16).



N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(2-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)ethylthio)anilin (L15-2):

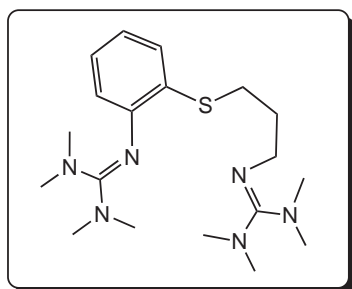
Braunes Öl, Ausbeute: 83 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 2.55 (s, 6H, CH_3), 2.60 (s, 6H, CH_3), 3.00 (t, 2H, CH_2), 3.07 (s, 2H, CH_2), 3.19 (s, 2H, CH_2), 3.59 (t, 2H, CH_2), 6.69 (d, 1H, CH), 6.75 (t, 1H, CH), 6.89 (t, 1H, CH), 7.13 (d, 1H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 34.4 (CH_2), 34.7 (CH_3), 45.0 (CH_2), 47.35 (CH_2), 48.4 (CH_2), 120.5 (CH), 122.0 (CH), 124.7 (CH), 125.7 (CH), 129.8 (C_{quat}), 155.2 (C_{quat}), 167.5 (C_{qua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049*w*, 3028*m*, 2841*m*, 1648*s* ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1573*s* ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1487*m*, 1435*m*, 1416*m*, 1388*m*, 1345*w*, 1274*s*, 1227*m*. EI-MS (*m/z* (%.)): 360.2 (2) [M^+], 248 (4) [$M^+ - NC(NCH_3)_2(CH_2)_2$], 221.1 (30) [$M^+ - (CH_2)_2NC(NCH_3)_2(CH_2)_2$], 188.1 (10) [$M^+ - S(CH_2)_2NC(NCH_3)_2(CH_2)_2$], 178.1 (48), 166.0 (44), 149.0 (70), 140.1 (72), 126.1 (100), 109.0 (10), 98.0 (14), 44.0 (45).



2-(3-Aminopropylthio)anilin (S_{Amin-2}):

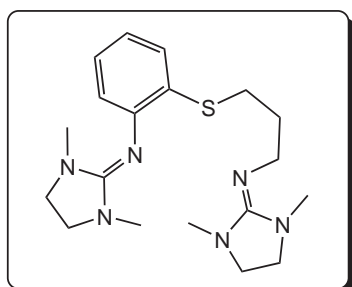
Die Synthese erfolgte analog zu S_{Amin-1} aus 2-Aminothiophenol und 3-Bromopropanamin-Hydrobromid. Hellgelbes Öl (Sdp. 155°C/0.04 mbar), Ausbeute: 3.8 g (70 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 1.08 (s, 2H, NH_2), 1.63 (m, 2H, CH_2), 2.71 (m, 4H, CH_2), 4.37 (s, 2H, NH_2), 6.64 (2H, CH), 7.04 (1H, CH), 7.31 (1H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ [ppm]): 32.1 (CH_2), 33.4 (CH_2), 40.9 (CH_2), 118.0 (C_{quat}), 118.4 (CH), 129.5 (CH), 135.6 (CH), 148.3 (CH), 148.8 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3438*m* ($\tilde{\nu}(N-H)$), 3354*m* ($\tilde{\nu}(N-H)$), 3172*m*, 3065*m*, 2928*s*, 2859*m*, 1611*s*, 1474*s*, 1444*s*, 1300*m*, 1239*w*, 1163*w*. EI-MS (*m/z* (%.)): 182.1 (100) [M^+], 165.0 (18) [$M^+ - NH_2$], 149.0 (10) [$M^+ - CH_2NH_2$], 136.0 (20) [$M^+ - (CH_2)_2NH_2$], 125.0 (60) [$M^+ - (CH_2)_3NH_2$], 93.0 (18) [$M^+ - S(CH_2)_3NH_2$], 80.0 (26), 58.0 (18), 44.0 (40).



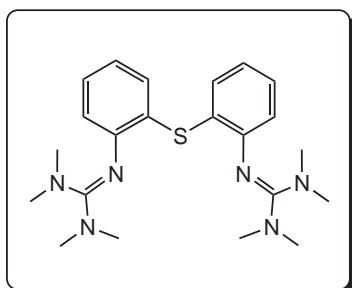
Bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin)-2-(3-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)propylthio)anilin (L16-1):

Braunes Öl, Ausbeute: 78 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.85 (m, 2H, CH_2), 2.57 (s, 12H, CH_3), 2.65 (s, 12H, CH_3), 2.83 (t, 2H, CH_2), 3.15 (t, 2H, CH_2), 6.42 (d, 1H, CH), 6.68 (t, 1H, CH), 6.88 (t, 1H, CH), 7.04 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 29.6 (CH_2), 30.9 (CH_2), 39.3 (CH_3), 39.4 (CH_3), 47.2 (CH_2), 120.3 (CH), 121.4 (CH), 125.2 (CH), 126.3 (CH), 128.7 (C_{quat}), 159.9 (C_{quat}), 160.6 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 2996w, 2920m, 2874m, 2798w, 1611s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1573s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1505m, 1459m, 1376m, 1231w, 1132m. EI-MS (m/z (%.)): 378.3 (10) [M^+], 318 (3), 280 (5), 250 (5), 222.1 (40) [$\text{M}^+-(\text{CH}_2)_3\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 205.2 (65), 178.1 (72), 163 (70), 149 (75), 116 (75), 89 (40), 72 (90), 42 (100), 28 (52).



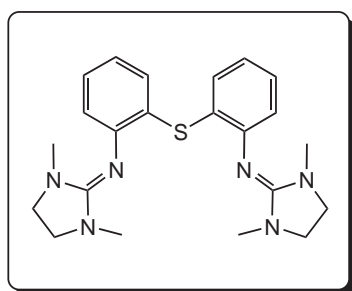
N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(3-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidenamino)propylthio)anilin (L16-2):

Braunes Öl, Ausbeute: 70 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.85 (m, 2H, CH_2), 2.56 (s, 6H, CH_3), 2.72 (s, 6H, CH_3), 2.94 (t, 2H, CH_2), 3.07 (s, 4H, CH_2), 3.19 (s, 4H, CH_2), 3.42 (t, 2H, CH_2), 6.71 (d, 1H, CH), 6.75 (t, 1H, CH), 6.88 (t, 1H, CH), 7.12 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 29.0 (CH_2), 32.5 (CH_2), 34.8 (CH_3), 46.6 (CH_2), 48.4 (CH_2), 49.4 (CH_2), 120.7 (CH), 122.0 (CH), 124.5 (CH), 125.4 (CH), 130.2 (C_{quat}), 155.5 (C_{quat}), 157.3 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 2928m, 2844m, 1649s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1573s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1489m, 1383m, 1276m. EI-MS (m/z (%.)): 374.2 (10) [M^+], 278.2 (20), 262 (3) [$\text{M}^+-\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{CH}_2)_2$], 248.1 (10), 220.0 (68) [$\text{M}^+(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{CH}_2)_2$], 205.2 (70), 177.1 (40), 162.0 (33), 149.1 (62), 114.1 (79), 98.1 (33), 72.0 (70), 57.1 (98), 42.0 (100), 28.0 (75).



2,2-(2,2-Thio-bis(2,1-phenylen))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L17-1):

Weißer Feststoff, Ausbeute: 76 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.63 (s, 24H, CH_3), 6.70 (m, 4H, CH), 7.02 (m, 4H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 39.5 (CH_3), 120.5 (CH), 122.5 (CH), 127.0 (CH), 127.04 (C_{quat}), 131.7 (CH), 151.5 (C_{quat}), 159.5 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3042w, 2995w, 2928m, 2875m, 2791w, 1566vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1505s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1452s, 1384s, 1284m, 1231m, 1201m, 1147s, 1011m, 850m. EI-MS (m/z (%.)): 412.2 (100) [M^+], 368.2 (95) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 323.1 (20) [$\text{M}^+-2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 314.0 (50), 298.1 (20) [$\text{M}^+-\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 280.0 (38), 237.0 (48), 225.0 (44), 190.0 (58), 179.0 (90), 162.0 (80), 149.0 (63), 100.0 (44), 85.0 (100).

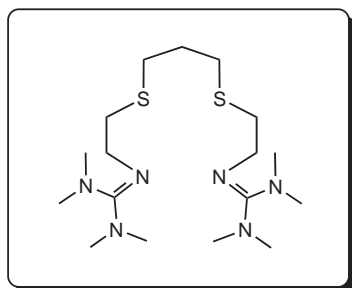


2,2-Thio-bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin) (L17-2):

Weißer Feststoff, Ausbeute: 73 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.62 (s, 12H, CH_3), 3.42 (s, 8H, CH_2), 6.91 (t, 2H, CH), 7.08 (d, 2H, CH), 7.19 (t, 2H, CH), 7.17 (d, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 34.6 (CH_3), 48.4 (CH_2), 123.8 (CH), 125.6 (CH), 127.7 (C_{quat}), 128.0 (CH), 131.8 (CH), 143.6 (C_{quat}), 156.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3050w, 2935w, 2852m, 2700m, 1642vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1604vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1467m, 1428m, 1390m, 1269m, 1025m, 980w, 767m, 736m, 698w. EI-MS (m/z (%)): 408.2 (100) [M^+], 350.1 (8), 309.1 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 220.0 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 199.0 (19), 188.1 (56) [$\text{M}^+ - \text{SC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 149.1 (14), 114.1 (18), 86.1 (60), 58.0 (24).

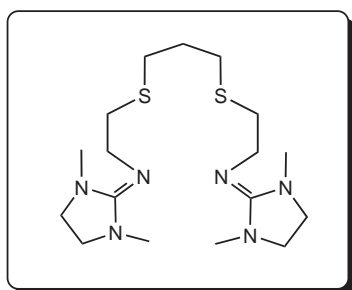
9.3.5 Vier- und fünfzählige Schwefel-Guanidinliganden

Die Synthese der folgenden Thioamine kann der entsprechenden Literatur entnommen werden: 1,9-Diamino-3,7-dithiodecan[200], 1,3-Bis((2-aminophenylthio)propan.[201]



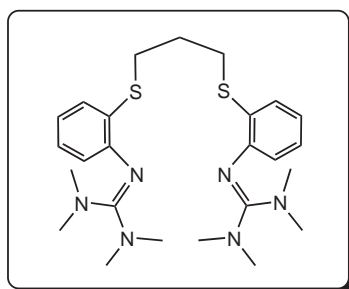
2,2-(2,2-(Propan-1,3-diylbis(sulfandiyl))bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L18-1):

Braunes Öl, Ausbeute: 52 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.73 (m, 2H, CH_2), 2.51 (m, 8H, CH_2), 2.53 (s, 12H, CH_3), 2.61 (s, 12H, CH_3), 3.17 (t, 4H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 29.8 (CH_2), 31.1 (CH_2), 34.9 (CH_2), 38.7 (CH_3), 39.5 (CH_3), 49.8 (CH_2), 160.7 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2996w, 2912s, 2798m, 1611vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1489m, 1459m, 1376s, 1306w, 1238m, 1139s. EI-MS (m/z (%)): 391.2 (8) [M^+], 346.2 (8) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 249.1 (16) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 202.1 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 143.1 (95) [$(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 128.1 (52) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 100.0 (28), 85.0 (100), 72.0 (28), 58.0 (6).



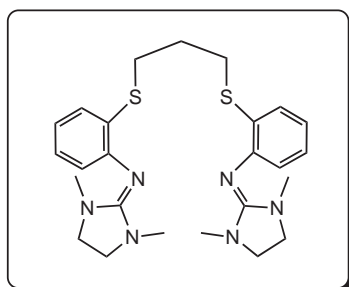
2,2-(Propan-1,3-diyl-bis(sulfandiyl))bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethanamin) (L18-2):

Braunes Öl, Ausbeute: 79 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.71 (m, 2H, CH_2), 2.49 (m, 8H, CH_2), 2.64 (s, 12H, CH_3), 3.02 (s, 4H, CH_2), 3.03 (s, 4H, CH_2), 3.39 (t, 4H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 29.8 (CH_2), 31.2 (CH_2), 34.9 (CH_2), 36.2 (CH_3), 38.1 (CH_2), 49.3 (CH_2), 157.7 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2920m, 2844s, 1649vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1482m, 1444m, 1390m, 1344w, 1269s, 1216w. EI-MS (m/z (%)): 387.1 (5) [M^+], 290 (7), 247.2 (12) [$\text{M}^+ - (\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 205.2 (18), 172.1 (27) [$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 141.1 (60) [$(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 126.1 (100) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 113.0 (38) [$\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 88.1 (15), 56.0 (45), 44.1 (55), 30.0 (50).



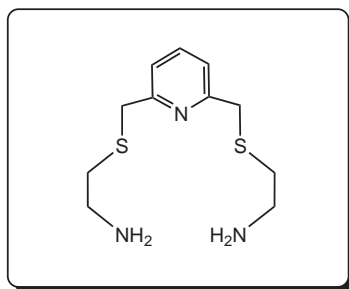
2,2-(2,2-(Propan-1,3-diyl-bis(sulfandiyl))bis(2,1-phenyl-en))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L19-1):

Braunes Öl, Ausbeute: 85 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.91 (m, 2H, CH_2), 2.58 (s, 24H, CH_3), 2.19 (t, 4H, CH_2), 6.44 (d, 2H, CH), 6.67 (t, 2H, CH), 6.89 (t, 2H, CH), 7.02 (d, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 28.1 (CH_2), 31.1 (CH_2), 39.4 (CH_3), 120.4 (CH), 121.5 (CH), 125.6 (CH), 126.7 (CH), 128.1 (C_{quat}), 150.3 (C_{quat}), 159.8 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3049w, 3004w, 2928m, 2794w, 1596vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1558vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1498s, 1452s, 1368s, 1284w, 1239w, 1201s, 1130s, 1071m, 1018s. EI-MS (m/z (%.)): 486.2 (10) [M^+], 442.1 (5) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 388.1 (7), 296.0 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 264.1 (100), 250.1 (50), 179 (58), 149 (28), 136 (20), 100 (10), 85 (12), 44 (10).



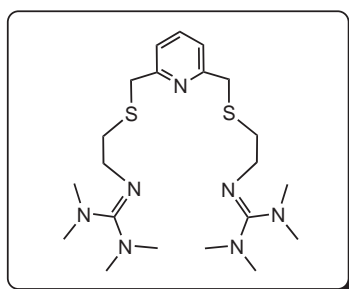
2,2-(Propan-1,3-diyl-bis(sulfandiyl))bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin) (L19-2):

Braunes Öl, Ausbeute: 83 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.00 (m, 2H, CH_2), 2.64 (s, 12H, CH_3), 3.05 (t, 4H, CH_2), 3.28 (s, 8H, CH_2), 6.83 (m, 4H, CH), 7.00 (t, 2H, CH), 7.13 (d, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 28.2 (CH_2), 30.8 (CH_2), 34.8 (CH_3), 48.5 (CH_2), 120.9 (CH), 122.4 (CH), 125.3 (CH), 126.7 (CH), 129.0 (C_{quat}), 148.4 (C_{quat}), 155.2 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3042w, 2921m, 2854m, 1619vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1566vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1505m, 1428m, 1452s, 1384m, 1277m, 1231w, 1117w, 1018m, 957w. EI-MS (m/z (%.)): 482.2 (16) [M^+], 386.1 (16), 344.1 (10), 307.2 (18), 262.1 (90), 248.1 (95), 220.1 (36), 202.1 (20) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 188.1 (44) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 165.1 (50), 150 (48), 135 (42), 124 (84), 80 (36), 44 (28).



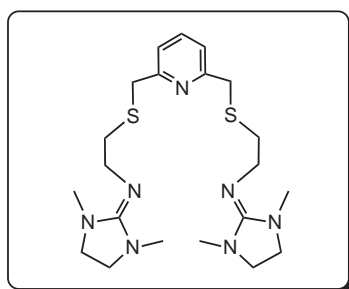
2,2-(Pyridin-2,6-diyl-bis(methylen))bis(sulfandiyl)diethanamin ($\text{S}_{\text{Amin-3}}$):

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{S}_{\text{Amin-1}}$ aus 2-Aminoethanthiol und 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin[202] im Verhältnis 2 : 1. Nach dem Einengen wurde das Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Gelbes Öl, Ausbeute: 7.1 g (93 %.). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.43 (s, 4H, NH_2), 2.44 (t, 4H, CH_2), 2.67 (t, 4H, CH_2), 3.65 (s, 4H, CH_2), 7.08 (t, 2H, CH), 7.47 (q, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 35.7 (CH_2), 37.6 (CH_2), 40.9 (CH_2), 121.2 (CH), 137.3 (CH), 158.3 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3347s ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3270s ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 2913s, 2859s, 1627m, 1436m, 1307m, 1246m. EI-MS (m/z (%.)): 257.1 (10) [M^+], 228.0 (8) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NH}_2$], 214.0 (25) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$], 181.0 (98) [$\text{M}^+-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$], 171.0 (98), 168.0 (30) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$], 153.0 (20), 137.0 (99), 93.0 (17), 77.0 (20) [$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$], 65.0 (12), 44.0 (10).



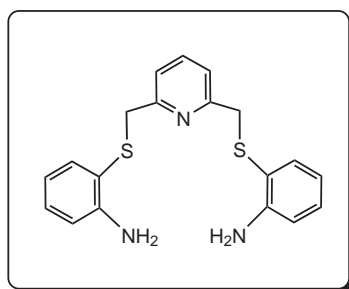
2,2-(2,2-(Pyridin-2,6-diyl-bis(methylen)))bis(sulfandiyl)-bis(ethan-2,1-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L20-1):

Hellbraunes Öl, Ausbeute: 70 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.81 (t, 4H, CH_2), 2.88 (s, 24H, CH_3), 3.35 (t, 4H, CH_2), 3.80 (s, 4H, CH_2), 7.22 (d, 2H, CH), 7.47 (t, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 30.1 (CH_2), 35.0 (CH_3), 38.9 (CH_2), 45.6 (CH_2), 120.5 (CH), 137.1 (CH), 159.9 (C_{quat}), 162.1 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3050w, 3004w, 2921m, 2859m, 2783w, 1591vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1551vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1505m, 1460s, 1422s, 1384s, 1284w, 1239w, 1155s, 1063w, 1018s, 912w, 850w, 767m, 736s, 569w. EI-MS (m/z (%)): 453.1 (9) [M^+], 409 (20) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 325.1 (24) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 279.1 (43) [$\text{M}^+-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 142.1 (77) [$(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 128.1 (61) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 101.1 (36), 84.1 (44), 44.0 (13).



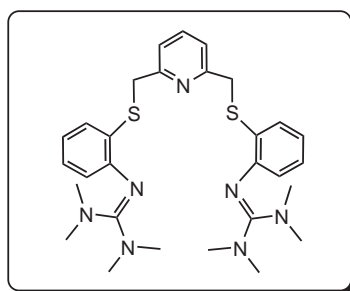
2,2-(Pyridin-2,6-diyl-bis(methylen))bis(sulfandiyl)bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethanamin) (L20-2):

Hellbraunes Öl, Ausbeute: 68 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.75 (t, 4H, CH_2), 2.88 (s, 12H, CH_3), 3.32 (s, 8H, CH_2), 3.54 (t, 4H, CH_2), 3.83 (s, 4H, CH_2), 7.25 (d, 2H, CH), 7.58 (t, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 31.5 (CH_2), 36.1 (CH_3), 38.1 (CH_2), 46.3 (CH_2), 49.5 (CH_2), 121.2 (CH), 137.4 (CH), 159.2 (C_{quat}), 161.9 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3069w, 2992m, 2866w, 1640vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1588s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1489w, 1455m, 1413w, 1384w, 1351w, 1261m, 1223w. EI-MS (m/z (%)): 449.1 (3) [M^+], 310.1 (44) [$\text{M}^+-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 277.1 (3) [$\text{M}^+-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 172.1 (17) [$\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 140.1 (70) [$(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 126.1 (100) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 113.1 (19), 56.0 (17).



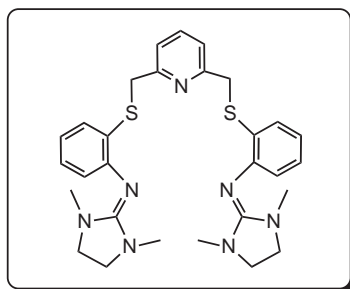
2,2-(Pyridin-2,6-diyl-bis(methylen))bis(sulfandiyl)dianilin ($\text{S}_{\text{Amin-4}}$):

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{S}_{\text{Amin-1}}$ aus 2-Aminothiophenol und 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin[x] im Verhältnis 2 : 1. Das Produkt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Weißer Feststoff, Ausbeute: 10 g (94 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 4.04 (s, 4H, CH_2), 4.33 (s, 4H, NH_2), 6.63 (t, 2H, CH), 6.07 (d, 2H, CH), 6.85 (d, 2H, CH), 7.12 (t, 2H, CH), 7.25 (d, 2H, CH), 7.38 (t, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 41.2 (CH_2), 114.9 (CH), 116.9 (C_{quat}), 118.2 (CH), 121.5 (CH), 130.2 (CH), 136.5 (CH), 136.8 (CH), 148.8 (C_{quat}), 157.8 (C_{quat}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3435m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3320m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3098w, 3063m, 2945m, 2862m, 1601s, 1473m, 1434m, 1301w, 1145m, 1031w, 989w, 850w. EI-MS (m/z (%)): 353.1 (100) [M^+], 320.1 (10), 286.1 (4), 274.1 (8), 248.1 (40), 229.1 (25), 195.1 (64), 124.0 (90) [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+$], 106.1 (30), 80.1 (49).



2,2-(2,2-(Pyridin-2,6-diyl-bis(methylen))bis(sulfandiyl))-bis(2,1-phenylen))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L21-1):

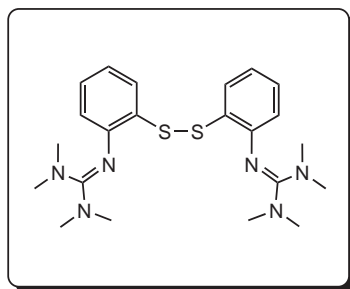
Braunes zähflüssiges Öl, Ausbeute: 81 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.71 (s, 24H, CH_3), 4.20 (s, 4H, CH_2), 6.70 (d, 2H, CH), 6.79 (t, 2H, CH), 7.03 (t, 2H, CH), 7.14 (d, 2H, CH), 7.18 (d, 2H, CH), 7.44 (t, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 39.2 (CH_2), 39.9 (CH_3), 121.2 (CH), 121.3 (CH), 122.1 (CH), 126.4 (CH), 128.2 (CH), 128.3 (C_{quat}), 137.1 (CH), 147.5 (C_{quat}), 157.5 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3048w, 2927w, 2850w, 1635s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1571s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1488w, 1452m, 1434m, 1394w, 1280m, 1228w, 1122w, 1066w, 1031m, 970w, 865w, 765w, 736m, 697w. EI-MS (m/z (%.)): 549.0 (100) [M^+], 505.0 (7) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 444.0 (6), 372.0 (7), 359.0 (2) [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 327.0 (28) [$\text{M}^+-\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 282.0 (10), 250.0 (10), 222.0 (19) [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$], 179.0 (100), 165.0 (18), 149.0 (54), 136.0 (24), 85.0 (12), 44.0 (28).



2,2-(Pyridin-2,6-diyl-bis(methylen))bis(sulfandiyl)bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin) (L21-2):

Braunes zähflüssiges Öl, Ausbeute: 88 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.64 (s, 12H, CH_3), 3.29 (s, 8H, CH_2), 4.25 (s, 4H, CH_2), 6.77 (d, 2H, CH), 6.84 (t, 2H, CH), 7.00 (t, 2H, CH), 7.14 (d, 2H, CH), 7.25 (d, 2H, CH), 7.45 (t, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 34.8 (CH_3), 38.2 (CH_2), 48.5 (CH_2), 121.2 (CH), 122.4 (CH), 125.7 (CH), 125.8 (CH), 127.4 (CH), 128.9 (C_{quat}), 137.0 (CH), 148.0 (C_{quat}), 155.3 (C_{quat}), 157.5 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3048w, 2927w, 2850w, 1635s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1571s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1488w, 1452m, 1434m, 1394w, 1280m, 1228w, 1122w, 1066w, 1031m, 970w, 865w, 765w, 736m, 697w. EI-MS (m/z (%.)): 545.1 (10) [M^+], 440.0 (8), 370.0 (90), 338.0 (55), 326.1 (8) [$\text{M}^+-\text{SC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 291.1 (30), 221.0 (70) [$\text{SC}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 188.0 (50), [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 178.0 (83), 165.0 (95), 149.0 (100), 126.0 (81), 109.0 (35), 68.0 (48), 44.0 (100).

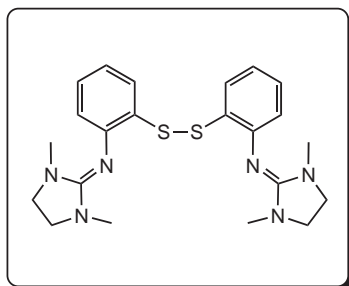
9.3.6 Disulfid-Guanidinliganden



2,2-(2,2-Disulfandiyl)bis(2,1-phenylen))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L22-1):

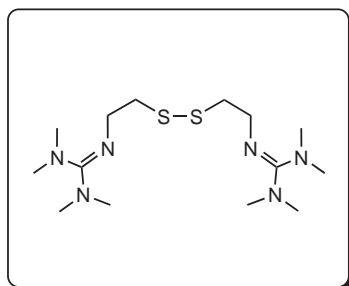
Das Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und aus THF umkristallisiert, weißer Feststoff. Ausbeute: 72 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.72 (s, 24H, CH_3), 6.53 (d, 2H, CH), 6.75 (t, 2H, CH), 6.99 (t, 2H, CH), 7.44 (d, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 39.5 (CH_3), 120.6 (CH), 121.2 (CH), 125.7 (CH), 126.2 (CH), 128.4 (C_{quat}), 149.4 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3057w, 2997w, 2935m, 2883m, 2791w, 1589s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1551vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1517s, 1460m, 1422m, 1384s, 1277m, 1155s, 1025s, 927w, 843w, 782m, 744s, 668w. EI-MS (m/z (%.)): 442.2 (75) [M^+],

400.2 (6) $[M^+-N(CH_3)_2]$, 355.1 (3) $[M^+-2 N(CH_3)_2]$, 223.1 $[M^+-SC_6H_4NC(N(CH_3)_2)_2]$, 191.1 (7) $[C_6H_4NC(N(CH_3)_2)_2]^+$, 178.1 (100), 149.0 (78), 136 (58), 109 (28), 44.1 (62), 28 (30).



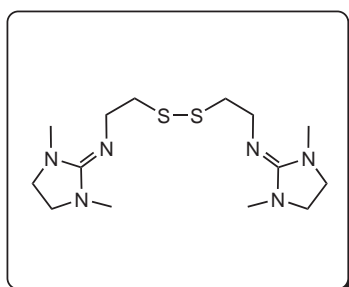
2,2-Disulfandiyl-bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidene)anilin) (L22-2):

Das Rohprodukt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und aus THF umkristallisiert, weißer Feststoff. Ausbeute: 83 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 2.66 (s, 12H, CH_3), 3.29 (s, 8H, CH_2), 6.77 (m, 4H, CH), 6.97 (t, 2H, CH), 7.42 (d, 2H, CH). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 34.9 (CH_3), 48.5 (CH_2), 121.2 (CH), 122.0 (CH), 125.3 (CH), 125.9 (CH), 129.0 (C_{quat}), 147.2 (C_{quat}), 155.5 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3050w, 2935w, 2852w, 1635vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1611s ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1573vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1498m, 1444s, 1384m, 1277s, 1223w, 1041s, 965w, 858w, 752m. EI-MS (m/z (%)): 440.2 (35) $[M^+]$, 344.1 (74) $[M^+-C(NCH_3)_2(CH_2)_2]$, 248.0 (84), 220 (93) $[M^+-SC_6H_4C(NCH_3)_2(CH_2)_2]$, 188 (65) $[C_6H_4C(NCH_3)_2(CH_2)_2]^+$, 165.1 (89), 124 (100), 80.1 (75), 56 (78), 44 (80).



2,2-(2,2-Disulfandiyl-bis(ethan-2,1-diy))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (L23-1):

Gelbes Öl, Ausbeute: 80 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 75 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 2.53 (s, 12H, CH_3), 2.61 (s, 12H, CH_3), 2.61 (t, 4H, CH_2), 3.27 (t, 4H, CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 38.7 (CH_3), 39.5 (CH_3), 42.3 (CH_2), 48.8 (CH_2), 165.6 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2921m, 2873m, 1657vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1482m, 1444m, 1390m, 1345w, 1262s, 1216s. EI-MS (m/z (%)): 449.3 (4) $[MH^+]$, 251.1 (4), 207.1 (86) $[MH^+-(CH_2)_2NC(N(CH_3)_2)_2]$, 174.1 $[MH^+-S(CH_2)_2NC(N(CH_3)_2)_2]$, 142.1 (90) $[(CH_2)_2NC(N(CH_3)_2)_2]^+$, 128.1 (98) $[CH_2NC(N(CH_3)_2)_2]^+$, 108.0 (68), 98.0 (73), 85.0 (100), 71.1 (88), 44.0 (68).



2,2-Disulfandiyl-bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidene)ethanamin) (L23-2):

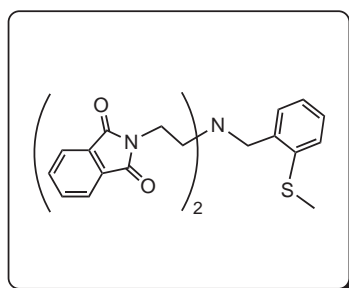
Gelbes Öl, Ausbeute: 75 %. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 2.53 (s, 12H, CH_3), 2.60 (t, 4H, CH_2), 2.89 (s, 8H, CH_2), 3.41 (t, 4H, CH_2). ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$, δ [ppm]): 36.2 (CH_3), 42.3 (CH_2), 47.2 (CH_2), 49.2 (CH_2), 161.8 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2989w, 2983s, 2799m, 1604vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1505s ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1444m, 1368s, 1307w, 1231m, 1139s, 1063m. EI-MS (m/z (%)): 344.2 (3) $[M^+]$, 244.1 (3), 205.1 (86) $[M^+-(CH_2)_2NC(NCH_3)_2(CH_2)_2]$, 172.1 (81) $[M^+S(CH_2)_2NC(NCH_3)_2(CH_2)_2]^+$, 140 (88) $[(CH_2)_2NC(NCH_3)_2(CH_2)_2]^+$, 126.1 (100) $[CH_2NC(NCH_3)_2(CH_2)_2]^+$, 106.0 (38), 85.0 (23), 69.0 (56), 56.1 (85), 44.0 (78), 28.0 (28).

9.3.7 Tripodale Schwefel-Guanidinliganden

Die Darstellung von N,N-Bis(phthalimido)diethylentriamin ((N(Phimid)_{et})₂NH) erfolgte wie in Literatur[203] beschrieben. Die Darstellung der Verbindungen 2-Methylthiobenzylbromid, 2-Ethylthiobenzylchlorid, 2-tert-Butylthiobenzylbromid[205], o-Benzylthiobenzylbromid erfolgte aus der Kombination der beschriebenen Synthesen in der Literatur [204] und [205].

AAV für die Addition von Thioether-Benzyl-Halogeniden an N,N-Imminodiethylen-bis(phthalimid)

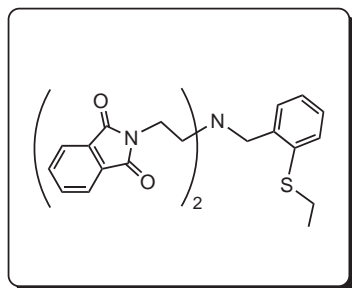
Zu einer Suspension aus N,N-Bis(phthalimido)diethylentriamin (40 mmol, 14.52 g), KI (2 mmol, 332 mg) und K₂CO₃ (45 mmol, 6.21 g) in 500 ml abs. MeCN wird das Thioether-Benzyl-Halogenid (40 mmol, gelöst in 100 ml abs. MeCN) bei 60°C zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 8 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende feste Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und mehrmals kräftig geschüttelt. Die wässrige Phase wird mit CH₂Cl₂ (3 x 70 ml) extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält ein orangefarbenes bis braunes zähes Öl, das mit Et₂O (250 ml) versetzt wird. Nach Zugabe des Ethers fallen die Thio-Phthalimide (N(Phimid)_{et})₂N_{bz}S_R (R = Me, Et, ^tBu, Bz) als weißer bis cremefarbener Niederschlag aus. Der Niederschlag wird filtriert und im Hochvakuum getrocknet.



3-(2-Methylthio-benzyl)-1,5-diphthalimido-3-azapentan

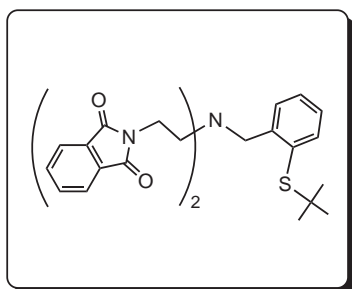
((N(Phimid)_{et})₂N_{bz}SMe):

Weißer Feststoff, Ausbeute: 68 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.93 (s, 3H, CH₃), 2.86 (t, 4H, CH₂), 3.71 (s, 2H, CH₂), 3.79 (t, 4H, CH₂), 6.75 (m, 2H, CH), 7.04 (m, 2H, CH), 7.67 (m, 4H, CH), 7.73 (m, 4H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 15.5 (CH₃), 35.5 (CH₂), 50.7 (CH₂), 56.7 (CH₂), 123.0 (CH), 124.3 (CH), 125.2 (CH), 127.5 (CH), 129.8 (CH), 132.5 (C_{quat}), 133.5 (CH), 136.6 (C_{quat}), 138.6 (C_{quat}), 168.1 (C_{quat}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3058w, 2827w, 1771m, 1704vs, 1465m, 1394s, 1083w, 1023m, 869w, 717s. EI-MS (m/z (%)): 499.1 (2) [M⁺], 451.1 (2) [M⁺-SCH₃], 339.1 (98) [M⁺-CH₂N(CO)₂C₆H₄], 149.0 (6), 137.0 (85) [C₆H₄SCH₃⁺], 91.0 (5).



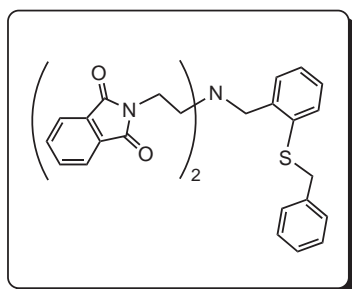
3-(2-Ethylthio-benzyl)-1,5-diphthalimido-3-azapentan
 ((N(Phimid)_{et})₂N_{bz}SEt):

Weißer Feststoff, Ausbeute: 75 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 1.15 (t, 3H, CH₃), 2.59 (q, 2H, CH₂), 2.87 (t, 4H, CH₂), 3.73 (s, 2H, CH₂), 3.80 (t, 4H, CH₂), 6.73 (t, 1H, CH), 6.93 (d, 1H, CH), 7.00 (t, 1H, CH), 7.07 (d, 1H, CH), 7.69 (m, 4H, CH), 7.75 (m, 4H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 14.0 (CH₃), 27.1 (CH₂), 35.5 (CH₂), 50.9 (CH₂), 56.4 (CH₂), 123.0 (CH), 125.0 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 129.9 (CH), 132.5 (C_{quat}), 133.5 (CH), 136.9 (C_{quat}), 138.1 (C_{quat}), 168.1 (C_{quat}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3057w, 2943w, 2829w, 1771m, 1706vs, 1436m, 1394s, 1330w, 1083w, 1023w, 874w, 717s, 530w. EI-MS (m/z (%)): 514.1 (3) [M⁺], 465.1 (3) [M⁺-CH₃], 339.2 (3) [M⁺-CH₂N(CO)₂C₆H₄], 203.1 (96) [M⁺-N(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄], 174.0 (50) [CH₂N(CO)₂C₆H₄k], 111.1 (10), 97.1 (19), 71.1 (17), 57.1 (28).



3-(2-tert-Butylthio-benzyl)-1,5-diphthalimido-3-azapentan
 ((N(Phimid)_{et})₂N_{bz}S^tBu):

Weißer Feststoff, Ausbeute: 65 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 1.20 (s, 9H, CH₃), 2.81 (t, 4H, CH₂), 3.76 (t, 4H, CH₂), 3.98 (s, 2H, CH₂), 6.68 (t, 1H, CH), 6.69 (t, 1H, CH), 7.16 (d, 1H, CH), 7.32 (d, 1H, CH), 7.67 (m, 4H, CH), 7.70 (m, 4H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 31.1 (CH₃), 35.7 (CH₂), 47.2 (C_{quat}), 51.6 (CH₂), 56.1 (CH₂), 123.0 (CH), 124.4 (CH), 128.5 (CH), 129.6 (CH), 132.4 (C_{quat}), 133.5 (CH), 138.5 (C_{quat}), 144.2 (C_{quat}), 168.1 (C_{quat}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3060w, 2954w, 2825w, 1771m, 1712vs, 1428m, 1394s, 1322m, 1187w, 1083w, 1041w, 871w, 719s, 530w. EI-MS (m/z (%)): 541.2 (8) [M⁺], 484.1 (16) [M⁺-C(CH₃)₃], 381.1 (100) [M⁺-CH₂N(CO)₂C₆H₄], 325.0 (95), 203.1 (81) [(CH₂)₂N(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄⁺], 174.0 (70) [N(CH₂)₂N(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄⁺], 123.1 (81), 57.1 (56), 44.0 (41).

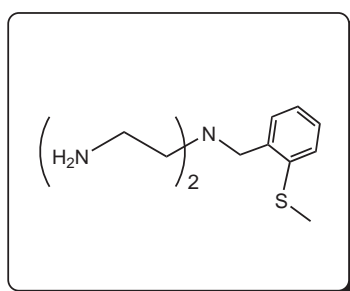


3-(2-Benzylthiobenzyl)-1,5-diphthalimido-3-azapentan
 ((N(Phimid)_{et})₂N_{bz}SBz):

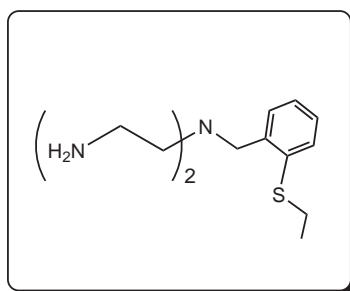
Das Rohprodukt wird aus THF umkristallisiert, weißer Feststoff. Ausbeute: 68 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.82 (t, 4H, CH₂), 3.75 (t, 4H, CH₂), 4.08 (s, 2H, CH₂), 5.16 (s, 2H, CH₂), 6.73 (t, 1H, CH), 6.99 (m, 2H, CH), 7.07 (d, 1H, CH), 7.27 (m, 3H, CH), 7.36 (m, 2H, CH), 7.66 (m, 4H, CH), 7.73 (m, 4H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 35.5 (CH₂), 39.7 (CH₂), 51.0 (CH₂), 56.2 (CH₂), 123.0 (CH), 126.0 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 132.4 (C_{quat}), 133.5 (CH), 135.7 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 139.1 (C_{quat}), 168.1 (C_{quat}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3056w, 2938w, 2832w, 1763m, 1708vs, 1430m, 1396s, 1330w, 1187w, 1085w, 1033w, 869w, 717s, 530w. EI-MS (m/z (%)): 575.1 (13) [M⁺], 484.1 (5) [M⁺-CH₂C₆H₅], 453.2 (3) [M⁺-SCH₂C₆H₅], 415.1 (98) [M⁺-CH₂N(CO)₂C₆H₄], 353.1 (33), 323.0 (26), 293.1 (27), 213.1 (74) [CH₂C₆H₄SCH₂C₆H₅⁺], 174.1 (48) [(CH₂)₂N(CO)₂C₆H₄⁺], 145.1 (29) [N(CO)₂C₆H₄⁺], 91.0 (100) [CH₂C₆H₅⁺], 42.0 (9).

AAV für das Entschützen der Phthalimidgruppe zum Amin

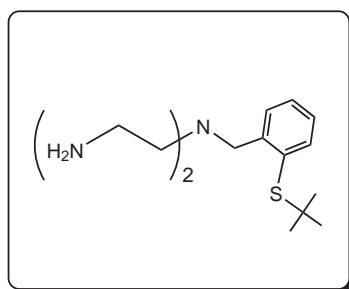
24 mmol des geschütztenamins ($(N(\text{Phimid})_{et})_2N_{bz}S_R$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, {}^t\text{Bu}, \text{Bz}$)) werden in 850 ml abs. EtOH mit Hydrazin-Monohydrat (480 mmol, 24 g) für 36 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das entstandene Phthalhydrazid abgenutscht und mit EtOH (2 x 150 ml) gewaschen. Anschließend wird das Ethanol im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in 300 ml CHCl_3 aufgenommen und 4 h gerührt. Das ausgefallene Phthalhydrazid wird erneut abgenutscht und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt (2 bis 3 mal) bis kein Phthalhydrazid mehr ausfällt. Die Bis-Amine ($(\text{H}_2\text{N}_{et})_2N_{bz}SR$) werden nach dem Entfernen des Lösungsmittels als gelbe bis orangefarbene Öle erhalten.

**(2-Methylthio-benzyl)-bis(2-amino-ethyl)amin** **$((\text{H}_2\text{N}_{et})_2N_{bz}\text{SMe})$:**

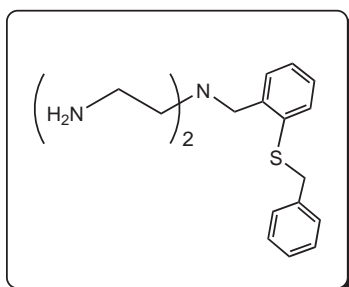
Orangenes Öl, Ausbeute: 84 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.68 (s, 4H, NH_2), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.27 (t, 4H, CH_2), 2.45 (t, 4H, CH_2), 3.42 (s, 2H, CH_2), 6.86 (t, 1H, CH), 7.00 (m, 2H, CH), 7.04 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 15.7 (CH_3), 39.5 (CH_2), 57.2 (CH_2), 58.2 (CH_2), 124.2 (CH), 125.1 (CH), 127.7 (CH), 130.0 (CH), 136.9 (C_{quat}), 138.5 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3354m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3278m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3057m, 2935s, 2814s, 1649m, 1589m, 1467s, 1436s, 1360w, 1307w, 1269w, 1234w. EI-MS (m/z (%.)): 240.0 (4) [$\text{M}+\text{H}^+$], 222.1 (8) [$\text{M}+\text{H}^+-\text{NH}_2$], 209.1 (95) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NH}_2$], 192.1 (3) [M^+-SCH_3], 180.1 (12), 137.0 (100) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3^+$], 121.0 (23), 91.0 (40) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$], 77.0 (9), 45.0 (44).

**(2-Ethylthio-benzyl)-bis(2-amino-ethyl)amin** **$((\text{H}_2\text{N}_{et})_2N_{bz}\text{SEt})$:**

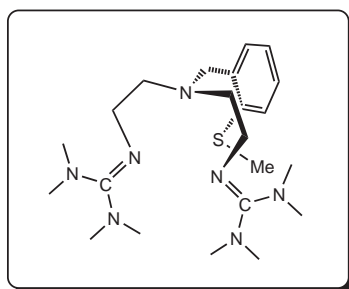
Gelbes Öl, Ausbeute: 93 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.16 (t, 3H, CH_3), 1.17 (s, 4H, NH_2), 2.33 (t, 4H, CH_2), 2.56 (t, 4H, CH_2), 2.75 (q, 2H, CH_2), 3.50 (s, 2H, CH_2), 6.94 (t, 1H, CH), 7.03 (t, 1H, CH), 7.13 (m, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 14.0 (CH_3), 27.0 (CH_2), 39.8 (CH_2), 57.6 (CH_2), 58.0 (CH_2), 124.9 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 130.1 (CH), 136.9 (C_{quat}), 138.2 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3339m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3210m ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 2928s, 2869s, 2791s, 1614vs, 1505s, 1454s, 1365s, 1231m, 1133s, 1056m, 987w, 912w, 744s. EI-MS (m/z (%.)): 253.0 (4) [M^+], 251.1 (20), 223.1 (64) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NH}_2$], 162.0 (8), 151.0 (94) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3^+$], 123.0 (9), 91.0 (100) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$]. CI-MS (m/z (%.)): 254.1 (20) [MH^+], 57.1 (100).

**(2-tert-Butylthio-benzyl)-bis(2-amino-ethyl)amin** **$((\text{H}_2\text{N}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{S}^t\text{Bu})$:**

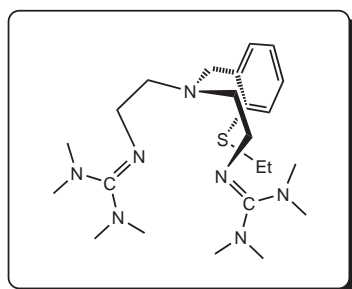
Orangefarbenes Öl, Ausbeute: 81 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.17 (s, 9H, CH_3), 1.44 (s, 4H, NH_2), 2.39 (t, 4H, CH_2), 2.62 (t, 4H, CH_2), 3.75 (s, 2H, CH_2), 7.08 (t, 1H, CH), 7.20 (t, 1H, CH), 7.42 (m, 2H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 31.1 (CH_3), 39.8 (CH_2), 47.1 (C_{quat}), 57.4 (CH_2), 57.5 (CH_2), 126.7 (CH), 128.7 (CH), 130.1 (CH), 132.6 (C_{quat}), 138.5 (CH), 144.5 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3354w ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3278w ($\tilde{\nu}(\text{N-H})$), 3050w, 2958m, 2859m, 1601vs 1581m, 1452s, 1353m, 1170m, 1033w, 861w, 760s. EI-MS (m/z (%.)): 282.3 (4) [$\text{M}+\text{H}^+$], 251.2 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NH}_2$], 195.1 (3) [$\text{MH}^+-\text{S}(\text{CH}_3)_3$], 178.1 (41) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}(\text{CH}_3)_3^+$], 123.1 (93), 73.0 (66), 57.1 (71), 44.1 (43).

**(2-Benzylthio-benzyl)-bis(2-amino-ethyl)amin** **$((\text{H}_2\text{N}_{et})_2\text{N}_{bz}\text{SBz})$:**

Gelbes Öl, Ausbeute: 79 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.34 (t, 4H, CH_2), 2.57 (t, 4H, CH_2), 2.75 (s, 4H, NH_2), 3.97 (s, 2H, CH_2), 4.57 (s, 2H, CH_2), 7.06 (m, 2H, CH), 7.17 (m, 4H, CH), 7.25 (m, 2H, CH), 7.39 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 38.7 (CH_2), 39.4 (CH_2), 57.0 (CH_2), 58.0 (CH_2), 125.8 (CH), 127.2 (CH), 127.6 (CH), 128.5 (CH), 128.8 (CH), 130.3 (CH), 134.0 (CH), 136.6 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 142.1 (C_{quat}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3056w, 2938w, 2832w, 1763m, 1708vs, 1430m, 1396s, 1330w, 1187w, 1085w, 1033w, 869w, 717s, 530w. EI-MS (m/z (%.)): 316.2 (13) [$\text{M}+\text{H}^+$], 285.2 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NH}_2$], 213.1 (65) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5^+$], 179.1 (28), 139.0 (54), 91.0 (100) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$], 65.0 (20).

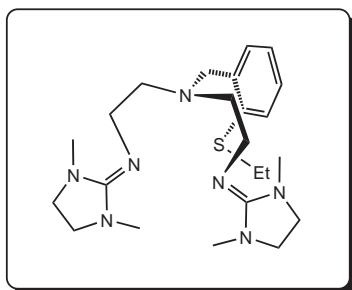
**(2-Methylthio-benzyl)-bis(2-ethyl-bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin))amin (L24-1):**

Braunes Öl, Ausbeute: 78 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.19 (s, 3H, CH_3), 2.42 (s, 12H, CH_3), 2.48 (s, 12H, CH_3), 2.52 (t, 4H, CH_2), 3.06 (t, 4H, CH_2), 3.55 (s, 2H, CH_2), 6.87 (m, 1H, CH), 6.95 (d, 2H, CH), 7.30 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 15.8 (CH_3), 38.8 (CH_3), 39.6 (CH_3), 47.7 (CH_2), 57.1 (CH_2), 57.4 (CH_2), 124.3 (CH), 125.1 (CH), 126.7 (CH), 129.0 (CH), 137.4 (C_{quat}), 138.7 (C_{quat}), 160.1 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3050w, 2997m, 2875s, 2791s, 1611vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1498s, 1452m, 1360s, 1307w, 1231m, 1133s, 1063m, 993m, 738w. EI-MS (m/z (%.)): 435.2 (4) [M^+], 391.2 (3) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 320.1 (77) [$\text{M}^+-\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 307.2 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 293.1 (7) [$\text{M}^+-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 142.1 (75) [$(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 128.1 (63) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 85.1 (96), 58.0 (33).



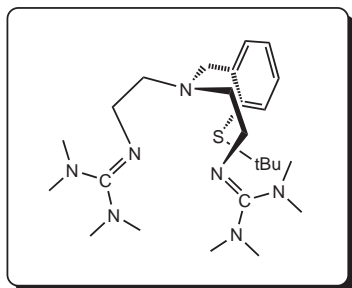
(2-Ethylthio-benzyl)-bis(2-ethyl-bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin))amin (L25-1):

Rötlich braunes Öl, Ausbeute: 67 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.14 (s, 3H, CH_3), 2.45 (s, 12H, CH_3), 2.52 (s, 12H, CH_3), 2.56 (t, 4H, CH_2), 2.71 (q, 2H, CH_2), 3.10 (t, 4H, CH_2), 3.64 (s, 2H, CH_2), 6.65 (m, 2H, CH), 7.09 (d, 1H, CH), 7.40 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 14.1 (CH_3), 27.3 (CH_2), 38.7 (CH_3), 39.5 (CH_3), 48.0 (CH_2), 57.2 (CH_2), 57.6 (CH_2), 125.2 (CH), 126.5 (CH), 127.9 (CH), 129.3 (CH), 135.6 (C_{quat}), 140.4 (C_{quat}), 160.2 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3057w, 2928m, 2829m, 1619vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1452s, 1360s, 1307w, 1239m, 1133s, 1063m, 987w, 912w, 752m. EI-MS (m/z (%)): 449.3 (2) [M^+], 405.2 (2) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 371.1 (15), 321.2 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 307.2 (6) [$\text{M}^+-\text{(CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 142.1 (25) [$\text{(CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 128.1 (16) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 85.1 (20), 58.0 (16).



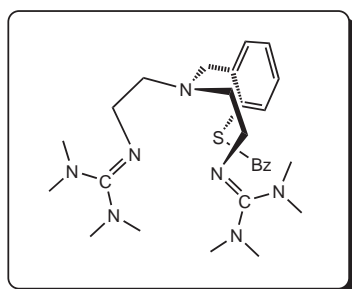
(2-Ethylthio-benzyl)-bis(2-ethyl-bis(N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden))amin (L25-2):

Rötlich braunes Öl, Ausbeute: 75 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.03 (t, 3H, CH_3), 2.51 (s, 12H, CH_3), 2.51 (t, 4H, CH_2), 2.64 (q, 2H, CH_2), 2.92 (s, 8H, CH_2), 3.26 (t, 4H, CH_2), 3.57 (s, 2H, CH_2), 6.86 (t, 1H, CH), 6.09 (t, 1H, CH), 7.01 (d, 1H, CH), 7.27 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 14.0 (CH_3), 27.2 (CH_2), 36.0 (CH_3), 45.7 (CH_2), 49.3 (CH_2), 57.4 (CH_2), 57.7 (CH_2), 125.0 (CH), 126.8 (CH), 127.8 (CH), 129.5 (CH), 136.0 (C_{quat}), 139.8 (C_{quat}), 157.4 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3057w, 2928m, 2837m, 1657s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1444m, 1384m, 1262m, 1139w, 1025w, 957w, 752w. EI-MS (m/z (%)): 445.3 (5) [M^+], 333.1 (65) [$\text{M}^+-\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 319.2 (83) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 305.1 (10) [$\text{M}^+-\text{(CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$], 151.1 (8), 140.1 (100) [$\text{(CH}_2)_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 126.1 (100) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{NCH}_3)_2(\text{CH}_2)_2^+$], 56.0 (13).



(2-tert-Butylthio-benzyl)-bis(2-ethyl-bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin))amin (L26-1):

Rötlich braunes Öl, Ausbeute: 85 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.06 (s, 9H, CH_3), 2.33 (s, 12H, CH_3), 2.40 (s, 12H, CH_3), 2.44 (t, 4H, CH_2), 2.97 (t, 4H, CH_2), 3.71 (s, 2H, CH_2), 6.82 (t, 1H, CH), 7.00 (t, 1H, CH), 7.17 (d, 1H, CH), 7.45 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 31.0 (CH_3), 38.6 (CH_3), 39.3 (CH_3), 46.6 (CH_2), 57.5 (CH_2), 57.7 (CH_2), 125.6 (CH), 128.5 (CH), 129.5 (CH), 131.3 (C_{quat}), 138.1 (CH), 146.2 (C_{quat}), 160.0 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3050w, 2875s, 2799s, 1611vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1498s, 1444m, 1368s, 1300w, 1231m, 1133s, 1056m, 987w, 919w, 760m. EI-MS (m/z (%)): 477.4 (8) [M^+], 432.1 (2) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 362.2 (57) [$\text{M}^+-\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 349.3 (70) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 251.2 (46), 184.2 (72), 171.2 (90), 142.1 (61) [$\text{(CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 128.1 (85) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 98.1 (38), 85.1 (100), 58.0 (28).



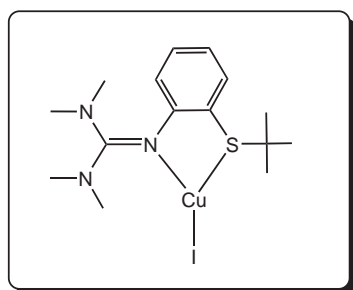
(2-Benzylthio-benzyl)-bis(2-amino-ethyl-bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin))amin (L27-1):

Rötlich braunes Öl, Ausbeute: 83 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 2.43 (s, 12H, CH_3), 2.46 (s, 12H, CH_3), 2.52 (t, 4H, CH_2), 3.08 (t, 2H, CH_2), 3.58 (s, 2H, CH_2), 3.86 (s, 2H, CH_2), 6.91 (m, 2H, CH), 7.00 (m, 1H, CH), 7.04 (m, 2H, CH), 7.07 (m, 3H, CH), 7.33 (t, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 38.7 (CH_3), 39.0 (CH_2), 39.4 (CH_3), 48.0 (CH_2), 57.4 (CH_2), 57.5 (CH_2), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 126.8 (CH), 128.2 (CH), 128.8 (CH), 129.3 (CH), 129.5 (CH), 135.7 (C_{quat}), 137.4 (C_{quat}), 140.8 (C_{quat}), 160.4 (C_{gua}). IR (NaCl, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3065 w , 2997 m , 2883 s , 2796 m , 1619 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1498 m , 1444 m , 1368 s , 1239 m , 1125 s , 1063 m , 995 w , 891 w , 744 m , 698 w . EI-MS (m/z (%.)): 511.4 (10) [M^+], 467.3 (4) [$\text{M}^+-\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 420.4 (4) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$], 397.0 (44) [$\text{M}^+-\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 383.3 (100) [$\text{M}^+-\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 369.3 (8) [$\text{M}^+-\text{(CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$], 319.3 (18), 274.3 (48), 261.2 (66), 142.1 (61) [$(\text{CH}_2)_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 128.1 (56) [$\text{CH}_2\text{NC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2^+$], 92.1 (58), 85.1 (98), 58.0 (29).

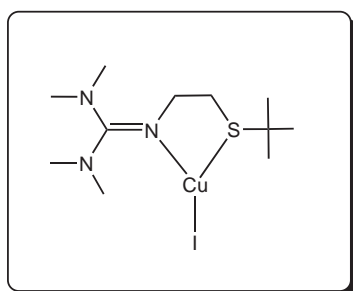
9.4 Synthese und Charakterisierung der Kupferkomplexe

Die Synthese der Kupfersalze $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$ [206], ClO_4^- [207], OTf^- [208]) sowie $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{OTf})_2$ [209]) kann der Literatur entnommen werden. Die Verbindungen $[\text{H}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)]\text{I}$ (**[HL10-1]I**) und $[\text{H}(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{SCPh}_3)]\text{Cl}\cdot 0.5\text{MeCN}$ (**[HL6-1]Cl**) wurden bei der Umsetzung der Liganden **L10-1** und **L6-1** mit wasserhaltigem NiI_2 bzw. FeCl_2 in Acetonitril erhalten. Die stöchiometrische Reaktion der Metallsalze mit den Liganden führte zu trüben Lösungen, die für 30 min. bei RT gerührt wurden. Durch Diffusion von Diethylether in die filtrierten Lösungen kristallisierten farblose Kristalle der protonierten Guanidinliganden aus.

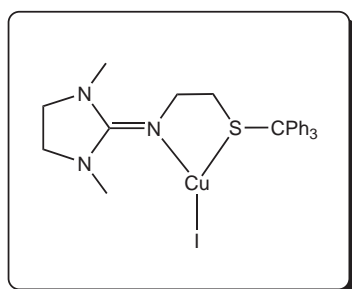
9.4.1 Kupferkomplexe mit Thioether-Guanidinliganden



$[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S}^t\text{Bu})\text{I}]$ (**C1**): Zu einer Suspension von CuI (1 mmol, 190 mg) in MeCN (10 ml) wird der Ligand $\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S}^t\text{Bu}$ (1.1 mmol, 307 mg) tropfenweise zugegeben. Die klare gelbe Lösung wird ca. 30 min. gerührt bis ein weißer Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird am Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag vollständig gelöst wird. Langsames Abkühlen der heiß gesättigten Komplexlösung führt zur Bildung von farblosen Kristallen. Ausbeute: 0.24 g = 52. %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 1.49 (s, 9H, CH_3), 2.89 (s, 12H, CH_3), 6.65 (d, 1H, CH), 6.90 (t, 1H, CH), 7.32 (t, 1H, CH), 7.57 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ [ppm]): 30.4 (CH_3), 39.7 (CH_3), 52.7 (C_{quat}), 119.5 (CH), 119.8 (CH), 121.6 (C_{quat}), 130.8 (CH), 136.6 (CH), 153.0 (C_{quat}), 165.1 (C_{gua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2958 *m*, 2924*m*, 2885*m*, 2860*w*, 2787*w*, 1549*s* ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1517*vs* ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1464*s*, 1431*w*, 1417*m*, 1404*s*, 1394*m*, 1358 *w*, 1334*m*, 1284*w*, 1255*w*, 1230*w*, 1201*w*, 1155*s*, 1103*w*, 1059*w*, 1028 *m*, 920*w*, 854*m*, 808*m*, 756*s*, 731*m*, 714*w*, 681*w*, 623*w*, 563 *w*, 544*w*, 488*w*, 453*w*.

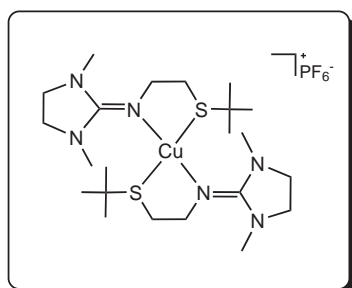


$[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S}^t\text{Bu})\text{I}]$ (**C2**): Die Umsetzung von CuI (3 mmol, 570 mg) mit $\text{TMG}_{\text{et}}\text{S}^t\text{Bu}$ (3.1 mmol, 762 mg) in 3 ml MeCN führt zu einem weißen Niederschlag. Der Niederschlag wird in der Hitze gelöst. Langsames Abkühlen führt zu Bildung von farblosen Kristallen. Ausbeute: 1 g = 80 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2997*w*, 2964*m*, 2933*m*, 2839*m*, 2794*w*, 1566*vs* ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1527*s* ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1479*w*, 1458*m*, 1439*w*, 1421*s*, 1410*w*, 1392 *s*, 1365*m*, 1344*m*, 1284*w*, 1238*m*, 1165*m*, 1153*m*, 1144*m*, 1111*w*, 1070 *m*, 1041*m*, 1022*m*, 978*m*, 906*m*, 850*w*, 766*m*, 721*w*, 580*w*, 480 *w*. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{CuIN}_3\text{S}$: C 31.32, H 5.97, N 9.96; gefunden: C 31.47, H 5.78, N 10.05.



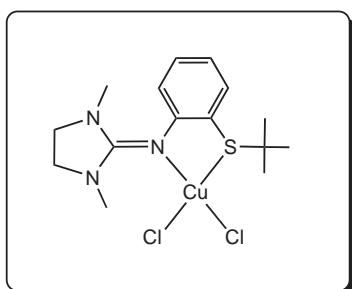
[Cu(TMGP_{ph}S^tBu)I] (**C3**): Zu einer Suspension von CuI (1 mmol, 190 mg) in MeCN (5 ml) wird der Ligand DMEG_{et}S^tBu (1.1 mmol, 457 mg) portionsweise zugegeben. Die erhaltene Lösung mit gelben Niederschlag wird ca. 30 min. am Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird filtriert. Diffusion von Diethylether in das Filtrat führt zu Bildung von blass gelben Kristallen. Ausbeute: 0.28 g = 45 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2927_m, 2852_m, 1593_s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1491_m, 1444_m, 1417_m, 1396_m, 1350_m, 1290_m, 1217_w, 1188_w, 1155_w, 1080_w, 1036_m, 968_m, 889_w, 852_w, 766_m, 744_m, 700_s, 675_w, 623_w, 596_{textitw}}, 509_w. Elementaranalyse ber. für C₂₆H₂₉CuIN₃S: C 51.53, H 4.82, N 6.93; gefunden: C 51.82, H 5.02, N 6.89.



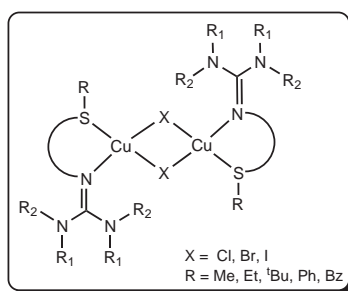
[Cu(DMEG_{et}S^tBu)₂](PF₆) (**C4**): Zu einer Lösung von DMEG_{et}S^tBu (1 mmol, 229 mg) in THF wird [Cu(MeCN)₄](PF₆) (0.5 mmol, 187 mg) zugegeben. Das gelbe leicht trübe Reaktionsgemisch wird nun eine halbe Stunde gerührt und anschließend 30 min. am Rückfluss erhitzt, wobei portionsweise 4 - 5 ml THF zugegeben werden. Diffusion von Diethylether in die abgekühlte und filtrierte Lösung führt zur Bildung von farblosen Kristallen. Ausbeute: 0.31 g = 46 %.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 1.39 (s, 18H, CH₃), 2.78 (t, 4H, CH₂), 2.91 (s, 12H, CH₃), 3.34 (s, 8H, CH₂), 3.51 (t, 4H, CH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 30.1 (CH₃), 32.7 (CH₂), 36.2 (CH₃), 44.2 (C_{quat}), 48.8 (CH₂), 49.2 (CH₂), 163.8 (C_{qua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2960_m, 2897_m, 1635_s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1488_m, 1460_m, 1421_m, 1365_m, 1348_w, 1298_m, 1213_w, 1167_m, 1119_w, 1076_w, 1026_w, 968_w, 843_s, 739_s, 648_w, 592_w, 559_m, 482_s.



[Cu(DMEG_{et}S^tBu)Cl₂](**C5**): Zu einer Suspension von CuCl₂ (1 mmol, 135 mg) in 3 ml MeCN wird DMEG_{et}S^tBu (1 mmol, 229 mg) gelöst in 3 ml MeCN) langsam zugetropft. Das schwarze Reaktionsgemisch wird 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter Zugabe von 3 ml MeCN für ca. 30 min. am Rückfluss erhitzt. Aus der heiß filtrierte Lösung wird nach dem Abkühlen ein schwarzer Feststoff erhalten der in möglichst wenig MeCN gelöst wird. Diffusion von Diethylether in die schwarze Lösung führt zur Bildung von schwarzen Kristallen. Ausbeute: 0.21 g = 52 %.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 574 (536), 402 (1043), 310(sh, 7744), 284 (13232), 232 (12326). UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 574 (704), 402 (1195), 310(sh, 7681), 280 (13926), 216 (27045). UV/Vis (DMF, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 569 (674), 404 (1100), 309(sh, 7719), 277 (14265). UV/Vis (MeOH, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 564 (248), 275 (5154), 233(sh, 15066), 211 (30037). EPR (MeOH, 110 K): $g_{\perp} = 2.055$, $g_{\parallel} = 2.232$, $A_{\parallel} = 145$ G. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3049_w, 2962_w, 2922_w, 2881_w, 1569_s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1545_s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1468_m, 1437_w, 1417_m, 1382_s, 1294_m, 1240_w, 1155_m, 1059_w, 1034_w, 976_w, 877_w, 829_w, 754_m, 729_w, 669_w, 648_w, 560_w, 536_w, 490_w, 455_w.



Die Synthese der zweikernigen Komplexe **C6** - **C19** erfolgte nach folgendem Schema: Zu einer Suspension von CuX (1 mmol, X = Cl, Br, I) in 5 ml MeCN wird unter Rühren eine Lösung des Thioether-Guanidinliganden (1.1 mmol, gelöst in 3 ml MeCN) zugetropft. Anschließend wird die Lösung mindestens 30 min. gerührt. Dabei fällt der Kupferkomplex in der Regel als weißer bis gelber Feststoff aus. In dem Fall wird die Suspension am Rückfluss erhitzt bis sich der

Niederschlag vollständig gelöst hat. Gegebenenfalls werden weitere 5 ml MeCN dazugegeben. Anschließend wird die erhaltene Lösung heiß filtriert und möglichst langsam abgekühlt. Werden nach diesem Verfahren keine kristallinen Produkte erhalten, wird in die abgekühlte und filtrierte Mutterlauge über mehrere Tage Diethylether eindiffundiert. Bleibt der Kupferkomplex bei der Zugabe des Thioether-Guanidinliganden vollständig in Lösung wird direkt Diethylether eindiffundiert.

[Cu(TMG_{ph}SMe)I]₂ (**C6**): blassgelbe bis farblose Kristalle, Ausbeute: 0.52 g = 61 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2916w, 2870w, 2790w, 1535s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1464s, 1417m, 1388m, 1334w, 1313w, 1282w, 1232w, 1201w, 1153m, 1126m, 1161w, 1026m, 970w, 922w, 852w, 800w, 750m, 725w, 673w, 625w, 538w, 457w.

[Cu(DMEG_{ph}SMe)I]₂ (**C7**): blassgelbe Kristalle, Ausbeute: 0.52 g = 57. %. UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 241 (14385), 209 (206783), 203 (197368). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2920m, 2862m, 1593s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1456s, 1414s, 1290s, 1254w, 1159w, 1124w, 1036m, 976m, 870m, 800m, 752m, 714m, 648w, 588w, 546w, 469m, 451w. Elementaranalyse ber. für C₂₄H₃₄Cu₂I₂N₆S₂: C 33.85, H 4.02, N 9.87, S 7.53; gefunden: C 33.77, H 4.02, N 9.85, S 7.43.

[Cu(TMG_{ph}SEt)I]₂ (**C8**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.56 g = 67. %. UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 243 (51935), 201 (163349). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3045w, 2924m, 2866m, 1533s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1464s, 1415s, 1388s, 1334w, 1288w, 1252w, 1205w, 1153m, 1132m, 1061w, 1028m, 876w, 922w, 856w, 800w, 748m, 714w, 679w, 544w, 501w, 471w.

[Cu(DMEG_{ph}SEt)I]₂·CH₃CN (**C9**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.54 g = 65. %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2920m, 2862m, 1593s $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568s $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1456s, 1414s, 1290s, 1254w, 1159w, 1124w, 1036m, 976m, 870m, 800m, 752m, 714m, 648w, 588w, 546w, 469m, 451w.

[Cu(DMEG_{ph}S^tBu)I]₂ (**C10**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.73 g = 78. %. UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 243 (31368), 206 (sh, 112895). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3047w, 2970m, 2952w, 2939m, 2918w, 2862m, 1589m ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1564vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1543vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1516w, 1464m, 1431w, 1410s, 1385m, 1361w, 1292m, 1257w, 1236w, 1221w, 1120w, 1157m, 1124w, 1082w, 1057, 1036m, 980m, 935m, 870m, 746s, 729w, 713m, 681w, 650w, 590w, 544w, 494w, 480w, 449w, 428w. Elementaranalyse ber. für C₃₀H₄₆Cu₂I₂N₆S₂: C 38.51, H 4.95, N 8.98, S 6.85; gefunden: C 38.51, H 4.94, N 9.01, S 6.90.

[Cu(TMG_{ph}SPh)I]₂ (**C11**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.79 g = 81 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.72 (s, 12H, CH₃), 6.65 (d, 1H, CH), 6.93 (t, 1H, CH), 7.33 (m, 7H, CH). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3051w, 3001w, 2922w, 2868w, 2794w, 1537s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1461m, 1435w,

1421*m*, 1403*w*, 1390*m*, 1338*m*, 1287*w*, 1275*w*, 1232*w*, 1203*w*, 1151*m*, 1063*w*, 1026*m*, 926*w*, 852*w*, 802*w*, 754*m*, 692*w*, 544*w*, 515*w*, 445*w*, 424*w*.

[Cu(DMEG_{ph}SPh)I]₂ (**C12**): blassgelbe Kristalle, Ausbeute: 0.49 g = 50 %. UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 243 (56643), 207 (sh, 162144). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3045*w*, 2935*w*, 2883*w*, 1591*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1554*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1418*s*, 1456*s*, 1417*s*, 1288*s*, 1155*w*, 1126*m*, 1082*m*, 1057*w*, 1034*s*, 976*m*, 900*w*, 865*m*, 798*m*, 742*s*, 692*s*, 652*w*, 586*w*, 540*w*, 505*m*, 461*m*, 428*w*, 407*w*. Elementaranalyse ber. für C₃₄H₃₈Cu₂I₂N₆S₂: C 41.85, H 3.93, N 8.61, S 6.57; gefunden: C 41.74, H 3.90, N 8.63, S 6.47.

[Cu(DMEG_{ph}SPh)Cl]₂ (**C13**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.59 g = 75 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.57 (s, 6H, CH₃), 3.30 (s, 2H, CH₂), 3.42 (s, 2H, CH₂), 6.88 (t, 1H, CH), 6.94 (d, 1H, CH), 7.16 (d, 2H, CH), 7.27 (m, 2H, CH), 7.35 (m, 3H, CH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 38.9 (CH₃), 48.0 (CH₂), 121.3 (CH), 122.0 (CH), 128.9 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.8 (C_{quat}), 135.2 (C_{quat}), 151.0 (C_{quat}), 165.3 (C_{qua}). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3049*w*, 2935*w*, 2873*w*, 1593*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1516*w*, 1458*m*, 1415*m*, 1402*m*, 1385*w*, 1290*m*, 1232*w*, 1157*w*, 1124*w*, 1074*w*, 1034*m*, 876*w*, 868*w*, 798*w*, 748*m*, 715*w*, 694*w*, 650*w*, 496*w*.

[Cu(DMEG_{ph}SPh)Br]₂ (**C14**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.47 g = 53 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3049*w*, 2931*w*, 2871*w*, 1593*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1568*vs* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1554*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1516*m*, 1475*m*, 1458*m*, 1446*m*, 1439*m*, 1414*s*, 1402*m*, 1383*w*, 1288*s*, 1250*w*, 1232*w*, 1157*w*, 1124*w*, 1074*w*, 1057*w*, 1034*m*, 976*w*, 941*w*, 901*w*, 868*w*, 796*w*, 754*m*, 746*s*, 715*w*, 685*w*, 650*w*, 588*w*, 494*w*, 459*w*, 445*w*.

[Cu(TMG_{ph}SBz)I]₂ (**C15**): gelbe Kristalle, Ausbeute: 0.61 g = 61 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3057*w*, 3026*w*, 3001*m*, 2929*m*, 2879*m*, 2792*m*, 1529*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1464*s*, 1417*s*, 1390*s*, 1336*m*, 1286*w*, 1236*w*, 1205*w*, 1153*m*, 1064*w*, 1028*m*, 924*w*, 856*w*, 800*w*, 752*m*, 696*m*, 621*w*, 567*w*, 546*w*, 478*w*.

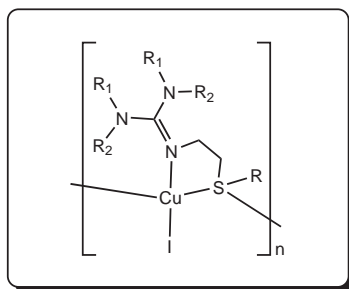
[Cu(DMEG_{ph}SBz)I]₂ (**C16**): farblose Kristalle Ausbeute: 0.78 g = 78 %. UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 287 (41287), 241 (96636), 210 (258891). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2868*m*, 1597*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1571*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1549*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1516*m*, 1493*w*, 1481*w*, 1468*s*, 1429*w*, 1406*s*, 1381*w*, 1292*s*, 1234*w*, 1198*w*, 1155*w*, 1126*w*, 1172*w*, 1034*m*, 978*w*, 941*w*, 920*w*, 870*w*, 804*w*, 752*m*, 729*w*, 704*m*, 652*w*, 598*w*, 567*w*, 542*w*. Elementaranalyse ber. für C₃₆H₄₂Cu₂I₂N₆S₂: C 43.08, H 4.22, N 8.37, S 6.39; gefunden: C 42.98, H 4.23, N 8.35, S 6.38.

[Cu(DMEG_{et}SEt)I]₂ (**C17**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.6 g = 75 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2962*m*, 2904*m*, 2850*m*, 1610*vs* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1560*w* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1541*w*, 1508*w*, 1481*m*, 1458*w*, 1442*w*, 1419*m*, 1406*w*, 1388*m*, 1358*m*, 1294*w*, 1279*w*, 1261*s*, 1221*w*, 1192*w*, 1174*w*, 1080*w*, 1066*w*, 1039*m*, 970*m*, 860*w*, 802*m*, 781*w*, 756*w*, 721*m*, 669*w*, 640*w*, 590*w*, 443*w*, 420*w*.

[Cu(DMEG_{et}^tBu)I]₂ (**C18**): farblose Kristalle, Ausbeute 0.45 g = 53 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2945*m*, 2859*m*, 1606*s* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1491*m*, 1456*m*, 1419*m*, 1398*m*, 1363*m*, 1342*m*, 1284*m*, 1265*m*, 1211*w*, 1155*w*, 1076*w*, 1045*w*, 995*w*, 966*w*, 850*w*, 750*w*, 715*w*, 644*w*, 596*w*, 540*w*, 478*w*, 422*w*.

[Cu(TMG_{et}CPh₃)I]₂ (**C19**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.51 g = 42 %. UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 285 (40607), 242 (49252), 206 (sh, 192567). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2922*m*, 2889*m*, 1570*s*, 1522*m*, 1423*m*, 1406*w*, 1390*m*, 1350*w*, 1238*w*, 1151*m*, 1113*w*, 1071*w*, 1036*m*, 995*w*,

904w, 766w, 579w.

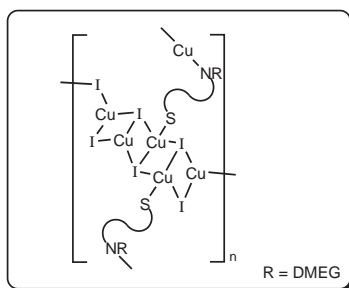


Die Synthese der Komplexe **C20** - **C22** erfolgte nach folgendem Schema: Zu einer Suspension von CuI (1 mmol, 280 mg) in 5 ml MeCN wird unter Rühren eine Lösung des Thioether-Guanidinliganden (1.1 mmol, gelöst in 3 ml MeCN) zugetropft. Danach wird die Lösung mindestens 30 min. gerührt und anschließend filtriert. Diffusion von Diethylether in die Lösung führt zur Bildung von farblosen Kristallen.

[Cu(TMG_{et}SMe)I]_n (**C20**): farblose Kristalle. Ausbeute: 0.68 g = 45 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2913w, 2844w, 1562s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1519m, 1477w, 1450w, 1423m, 1388s, 1356m, 1277w, 1236w, 1140w, 1063w, 1039w, 1009w, 962w, 906w, 858w, 766w, 579w. Elementaranalyse ber. für C₃₂H₇₆Cu₄I₄N₁₂S₄: C 25.30, H 5.04, N 11.06, S 8.44; gefunden: C 25.26, H 5.05, N 10.91, S 8.48.

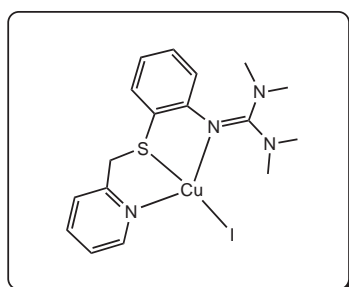
[Cu(DMEG_{et}SMe)I]_n (**C21**): farblose Kristalle, Ausbeute: 0.36 g = 48 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2913m, 2850m, 1604s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1487m, 1450m, 1417m, 1390m, 1354m, 1288m, 1266w, 1134w, 1082w, 1045m, 1020w, 972m, 876w, 769m, 727m, 646m, 586m, 525w, 472w.

[Cu(TMG_{et}SEt)I]_n (**C22**): farblose Krsitalle, Ausbeute 0.23 g = 61 %. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2999w, 2954w, 2908m, 2846m, 2798w, 1612w ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1560s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1522s, 1475w, 1450w, 1439w, 1423m, 1410w, 1390s, 1354m, 1288w, 1261m, 1234m, 1142m, 1099w, 1061m, 1047w, 1032m, 974w, 908m, 858w, 800m, 783w, 766m, 685w, 577w, 469w.



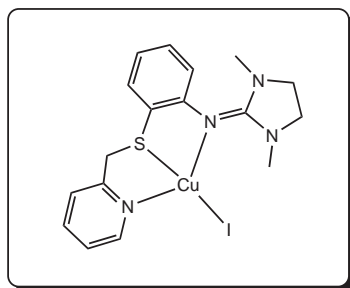
[Cu₆(DMEG_pSMe)₂(μ_2 -I)₃(μ_3 -I)₃] (**C23**): Zu einer Suspension von CuI (2 mmol, 280 mg) in 5 ml MeCN wird unter Rühren eine Lösung des Thioether-Guanidinliganden DMEG_pSMe (1 mmol, 201 mg) zugetropft. Danach wird die Lösung mindestens 30 min. gerührt und anschließend filtriert. Diffusion von Diethylether in die Lösung führt zur Bildung von farblosen Kristallen.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2902w, 2852w, 1592s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1508m, 1450m, 1413m, 1294m, 1265m, 1078w, 966w, 806w, 719w, 603w, 493w.



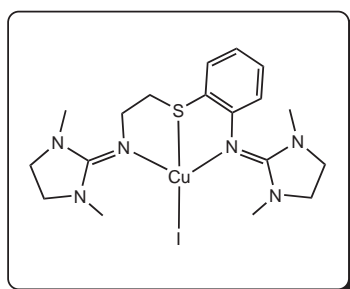
[Cu(TMG_{ph}S_{bz}Py)I] (**C24**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit TMG_{ph}S_{bz}Py (1.1 mmol, 345 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer gelben Lösung mit gelben Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird am Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag vollständig gelöst wird. Langsames Abkühlen der heiß gesättigten Komplexlösung führt zur Bildung von plattenförmigen gelben Kristallen. Ausbeute: 0.45 g = 90 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3060w, 2925w, 2869w, 1546s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1523vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1461s, 1409s, 1388s, 1340m, 1153m, 1027m, 860w, 744m, 701w, 543w, 458w. Elementaranalyse ber. für C₁₇H₂₂CuIN₄S: C 40.44, H 4.39, N 11.10, S 6.35; gefunden: C 39.96, H 4.14, N 10.87, S 5.95.



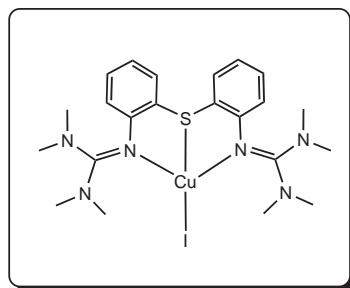
[Cu(DMEG_{ph}S_{bzPy})I] (**C25**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit DMEG_{ph}S_{bzPy} (1.1 mmol, 343 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer dunkelgelben Lösung mit gelben Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird am Rückfluss erhitzt, wobei der Niederschlag vollständig gelöst wird. Langsames Abkühlen der heiß gesättigten Komplexlösung führt zur Bildung von nadelförmigen gelben Kristallen. Ausbeute: 0.35 g = 70 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3048w, 2927w, 2856w, 1592s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1548s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1467m, 1396m, 1288m, 1238w, 1132w, 1033m, 871w, 740m, 468w. Elementaranalyse ber. für C₁₇H₂₀CuIN₄S: C 40.60, H 4.01, N 11.14, S 6.38; gefunden: C 40.45, H 3.98, N 11.12, S 6.43.



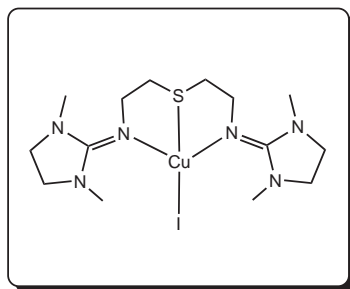
[Cu((DMEG_{ph}DMEG_{et})S)I] (**C26**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit (DMEG_{ph}DMEG_{et})S (1.1 mmol, 396 mg) in 8 ml MeCN führt zu einer dunkelgelben Lösung mit Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird am Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Diffusion von Diethylether in die abgekühlte Mutterlauge führt zur Bildung von farblosen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3052w, 2936w, 2822w, 1585vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1533s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1477m, 1386s, 1261m, 1240m, 1131w, 1033w, 988m, 871w, 740m, 641w. Elementaranalyse ber. für C₁₈H₂₈CuIN₆S: C 39.24, H 5.12, N 15.52, S 5.82; gefunden: C 39.26, H 5.11, N 15.25, S 5.99.



[Cu((TMG_{ph})₂S)I] (**C27**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit (TMG_{ph})₂S (1.1 mmol, 453 mg) in 8 ml MeCN führt zu einer farblosen Lösung mit weißem Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird am Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Langsames Abkühlen der heiß gesättigten Komplexlösung oder Diffusion von Diethylether in die abgekühlte Mutterlauge führt zur Bildung von farblosen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 0.3 g = 50 %.

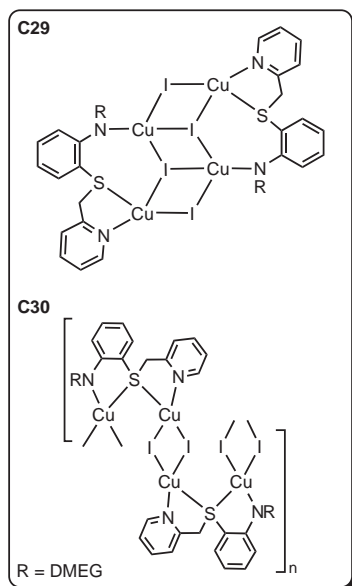
IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3056w, 2998w, 2929m, 2869m, 2796w, 1540vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1463s, 1421s, 1392s, 1340m, 1284w, 1155m, 1029m, 856w, 800w, 746m, 674w, 507w. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₃₂CuIN₆S: C 43.82, H 5.35, N 13.94, S 5.32; gefunden: C 43.55, H 5.26, N 13.84, S 5.31.



[Cu((DMEG_{et})₂S)I] (**C28**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit (DMEG_{et})₂S (1.1 mmol, 343 mg) in 8 ml MeCN führt zu einer violetten Lösung. Das Reaktionsgemisch wird ca. 30 min. gerührt wobei die Farbe nach gelb wechselt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für ca. 30 min. am Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Diffusion von Diethylether in das abgekühlte Filtrat führt zur Bildung von wenigen farblosen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3911m, 2865m, 2842m, 1619vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1484m, 1415m, 1342m, 1292m,

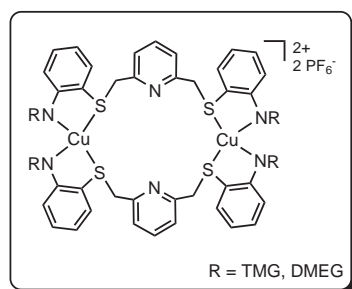
1261 w , 1201 w , 1120 w , 1078 w , 1035 m , 960 m , 862 w , 721 m , 642 w , 586 w , 541 w . Elementaranalyse ber. für C₁₄H₂₈CuIN₆S: C 33.43, H 5.61, N 16.71, S 6.38; gefunden: C 33.13, H 5.51, N 16.43, S 6.36.



Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit DMEG_{ph}S_{bz}Py (2.1 mmol, 686 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer dunkelgelben bis braunen Lösung. Das Reaktionsgemisch wird ca. 30 min. gerührt, für 30 min. am Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Diffusion von Diethylether in das abgekühlte Filtrat führt zur Bildung von blassroten Kristallen der Verbindung [Cu₂(DMEG_{ph}S_{bz}Py)(μ₂-I)(μ₃-I)]₂ (**C29**) sowie farblosen Kristallen von [Cu(DMEG_{ph}S_{bz}PyI)]_n (**C30**).

(**C29**) IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3050 w , 2938 m , 2867 w , 1589 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1546 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1465 s , 1411 s , 129 m , 1157 w , 1031 w , 973 w , 867 w , 781 w , 750 m , 709 w , 592 w , 470 w .

(**C30**) IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3045 w , 2917 m , 2845 m , 1565 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1514 s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1423 m , 1390 m , 1238 m , 1143 m , 1066 w , 1035 w , 993 w , 902 w , 854 w , 763 w , 576 w .

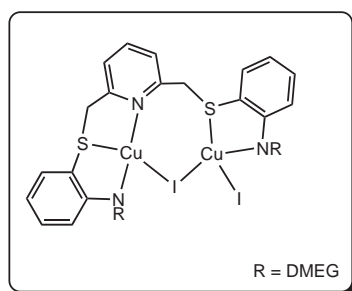


Die Reaktion der pentadentaten Guanidinliganden (TMG_{ph}S)_{2bz}Py und (DMEG_{ph}S)_{2bz}Py (1.1 mmol) mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ (1 mmol, 374 mg) in 8 ml MeCN führt zu klaren farblosen Lösungen, die ca. 30 min. bei Raumtemperatur gerührt werden. Diffusion von Diethylether in die Komplexlösungen führt zur Bildung von farblosen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute [Cu(TMG_{ph}S)_{2bz}Py]₂(PF₆)₂ (**C31**): 1 g = 75 %.

[Cu(DMEG_{ph}S)_{2bz}Py]₂(PF₆)₂·2CH₃CN (**C32**): 1.2 g = 80 %.

(**C31**) UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 271 (14337), 212 (41519). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3098 w , 2938 m , 2869 m , 1538 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1442 s , 1407 s , 1386 s , 1288 s , 1240 m , 1166 m , 1062 m , 960 m , 830 vs , 555 s , 382 w .

(**C32**) UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [M⁻¹ cm⁻¹]): 281 (17021), 243 (66802), 209 (209603). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3056 w , 3006 w , 2933 m , 2883 m , 1529 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1465 s , 1421 s , 1396 s , 1332 w , 1157 m , 1029 m , 840 vs , 754 m , 557 m , 476 w .

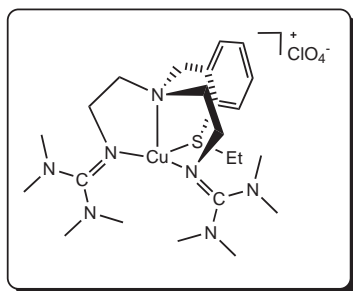


[Cu₂((DMEG_{ph}S)_{2bz}Py)₂(μ₂-I)]·4CH₃CN (**C33**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit (DMEG_{ph}S)_{2bz}Py (1.1 mmol, 600 mg) in 8 ml MeCN führt zu einer dunklen gelbbraunen Lösung. Das Reaktionsgemisch wird ca. 30 min. gerührt und anschließend für ca. 30 min. am Rückfluss erhitzt. Langsames Abkühlen der heiß gesättigten Komplexlösung oder Diffusion von Diethylether in das abgekühlte Filtrat führt zur Bildung von gelben nadelförmigen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3050 w , 3000 w , 2927 m , 2867 m , 1623 s , ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1529 vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1463 s ,

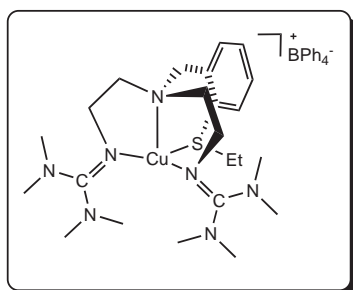
1342s, 1157m, 1062m, 1027m, 912w, 854w, 752w, 619w, 470w. Elementaranalyse ber. für $C_{29}H_{35}Cu_2I_2N_7S_2$: C 37.59, H 3.81, N 10.58, S 6.92; gefunden: C 37.84, H 3.92, N 10.72, S 6.96.

9.4.2 Kupferkomplexe mit tripodalen Thioether-Guanidinliganden



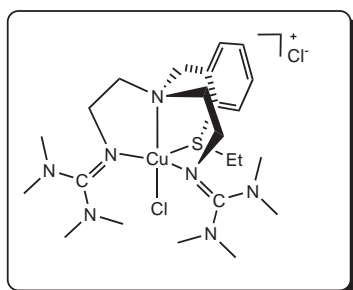
$[Cu(TMG_{et})_2N_{bz}SEt](ClO_4)$ (**C34**): Die Reaktion von $(TMG_{et})_2N_{bz}SEt$ (1.1 mmol, 493 mg) mit $[Cu(MeCN)_4]ClO_4$ (1 mmol, 327 mg) in 5 ml MeCN führt zu einer klaren gelben Lösung. Die Lösung wird ca. 30 min. gerührt und anschließend filtriert. Diffusion von Diethylether in das abgekühlte Filtrat führt zur Bildung von blassgelben Kristallen. Ausbeute: 0.30 g = 50. %.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$]): 227 (63370), 250 (sh, 38900), 315 (8248). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3046w, 2921m, 2844m, 1587vs ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1509s, 1455s, 1388vs, 1342m, 1236m, 1155s, 1089vs, 977m, 883m, 763s, 622s, 584m. Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{43}ClCuN_7O_4S$: C 45.09, H 7.07, N 16.00, S 5.23; gefunden: C 44.90, H 7.4, N 16.23, S 5.00.



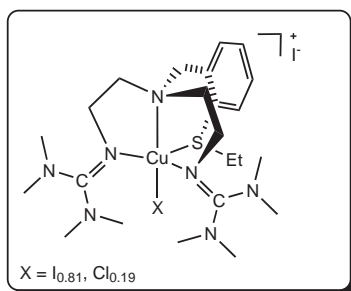
$[Cu(TMG_{et})_2N_{bz}SEt](BPh_4)$ (**C35**): Die Umsetzung von CuCl (1 mmol, 99 mg) mit $(TMG_{et})_2N_{bz}SEt$ (1.1 mmol, 493 mg) in einem Lösungsmittelgemisch aus 3 ml MeCN und 3 ml THF führt zu einer klaren gelben Lösung. Die Lösung wird ca. 30 min. gerührt. Anschließend wird NaBPh₄ (1.1 mmol, 376 mg) zu der Lösung hinzugegeben und für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung eine orangefarbene Farbe annimmt. Diffusion von Diethylether in das Filtrat der Komplexlösung führt zur Bildung von gelben bis orangefarbenen Kristallen. Ausbeute: 0.35 g = 42 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3054w, 2906m, 2840m, 1579s ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1508m, 1427m, 1388m, 1342w, 1267w, 1153m, 1066w, 1031w, 975w, 840w, 732m, 705s, 611m, 466w. Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{43}ClCuN_7O_4S$: C 67.81, H 7.63, N 11.78, S 3.85; gefunden: C 67.72, H 7.45, N 11.12, S 3.64.



$[Cu((TMG_{et})_2N_{bz}SEt)Cl]Cl$ (**C36**): Die Umsetzung von $CuCl_2$ (1 mmol, 134 mg) mit $(TMG_{et})_2N_{bz}SEt$ (1.1 mmol, 493 mg) in 8 ml MeCN zu dunkelgrüner Lösung. Die Lösung wird ca. 30 min. gerührt. Diffusion von Diethylether in das Filtrat der Komplexlösung führt zur Bildung von grünen Kristallen. Ausbeute: 0.40 g = 68 %.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [$M^{-1} cm^{-1}$]): 226 (31450), 256 (14370), 380 (sh, 1623), 686 (165). EPR (MeOH, 110 K): $g_{\perp} = 2.055$, $g_{\parallel} = 2.232$, $A_{\parallel} = 145$ G. EPR (MeCN, 110 K): $g_{\perp} = 2.066$, $g_{\parallel} = 2.231$, $A_{\parallel} = 135$ G. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2991w, 2937m, 2888m, 1552s ($\tilde{\nu}(C=N)$), 1467m, 1423m, 1388m, 1340w, 1234w, 1159m, 1074w, 1012w, 916w, 767m, 629w, 453w. Elementaranalyse ber. für $C_{23}H_{43}Cl_2CuN_7S$: C 47.29, H 7.42, N 16.78, S 5.49; gefunden: C 47.53, H 7.67, N 16.91, S 5.55.



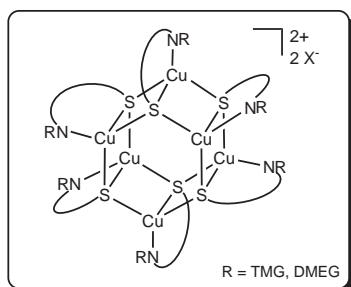
$[(\text{Cu}(\mathbf{L25-1})\text{Cl})_{0.19}(\text{Cu}(\mathbf{L25-1I})_{0.81})\text{I}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**C37**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit $(\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt}$ (1.1 mmol, 493 mg) in 15 ml MeCN führt zu einer klaren gelben Lösung, die ca. 30 min. gerührt wird. Die Reaktion der Komplexlösung mit Luft-sauerstoff führt zu einer dunkelbraunen Lösung aus der nach ca. einer Woche braune Kristalle isoliert werden. Die Verfeinerung der erhaltenen Röntgenstrukturdaten ergab eine Unterbesetzung des koordinierenden Iod-Atoms mit Chlor. Damit lag vermutlich eine Verunreinigung des Ansatzes mit CuCl vor.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3056 m , 2965 m , 2921 m , 1610 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1550 m , 1442 m , 1396 w , 1162 m , 1033 w , 911 w , 761 m , 608 s , 617 w , 511 w , 450 w .

$[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt})](\text{OTf})_2$ (**C38**): Die Umsetzung von $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (1 mmol, 362 mg) mit $(\text{TMG}_{\text{et}})_2\text{N}_{\text{bz}}\text{SEt}$ (1.1 mmol, 493 mg) in 5 ml THF führt zu einer dunkelgrünen Lösung, die ca. 30 min. gerührt wird. Der erhaltene Komplex wird mit 100 ml Diethylether und 50 ml Pentan gefällt. Der grüne Niederschlag wird gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.70 g = 86 %.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 237 (25500), 252 (19500), 370 (2489), 644 (145). EPR (MeCN, 110 K): $g_{\perp} = 2.059$, $g_{\parallel} = 2.232$. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2935 m , 1621 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1589 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1469 s , 1403 m , 1259 vs , 1154 s , 1089 s , 898 w , 754 m , 638 s , 572 w , 518 m .

9.4.3 Kupferkomplexe mit Thiolat- und Disulfid-Guanidinliganden

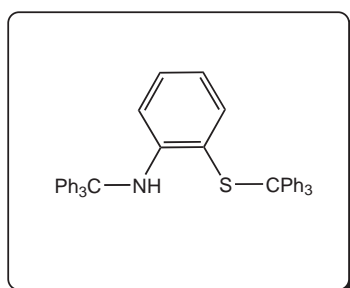


Die Verbindungen **C39** ($[\text{Cu}_6(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_6](\text{PF}_6)_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$), **C40** ($[\text{Cu}_6(\text{DMEG}_{\text{ph}}\text{S})_6](\text{PF}_6)_2\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$), **C42** ($[\text{Cu}_6(\text{DMEG}_{\text{ph}}\text{S})_6](\text{OTf})_2\cdot 8\text{CH}_3\text{CN}$) und **C43** ($[\text{Cu}_6(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_6](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) wurden nach folgendem Schema synthetisiert: Eine Lösung von $\text{Gua}_{\text{ph}}\text{SCPh}_3$ (1.1 mmol) in 10 ml Acetonitril wird mit 1 mmol $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, ClO_4^- , OTf^-) versetzt und 30 min. gerührt. Anschließend wird die dunkelgrüne bis schwarze Lösung

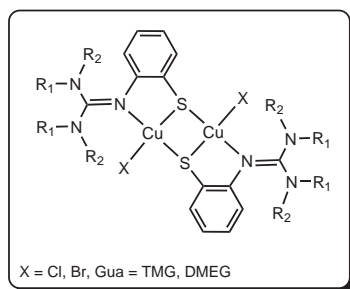
für 1 h am Rückfluss erhitzt. Aus der abgekühlten Lösung fällt über Nacht ein Teil des Nebenproduktes N-Trityl-2-(tritylthio)anilin als weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird zur Abtrennung des Nebenproduktes filtriert. Diffusion von Diethylether in das Filtrat führt nach 4 - 8 Tagen zur Bildung von schwarzen Kristallen der gemischtvalenten Komplexe. Parallel zu den Komplexen kristallisiert häufig auch das N-Trityl-2-(tritylthio)anilin in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute **C39**: 250 mg (85 % bezogen auf Cu). Die Synthese von **C41** ($[\text{Cu}_6(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_6](\text{OTf})_2\cdot 2\text{Me}_4\text{NOTf}$) erfolgte ausgehend von dem Disulfid-Liganden $(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2$: Die Umsetzung von $(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2$ (1.1 mmol, 484 mg) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (1 mmol, 376 mg) führt zu einer roten Lösung die 30 min. bei RT gerührt wird. Anschließend wird Me_4NOTf (1 mmol, 392 mg) zugegeben und weitere 30 min. gerührt. Aus der entstandenen schwarzen Lösung kristallisieren nach der Diffusion von Diethylether schwarze Kristalle von **C41** aus. Die Synthese von **C44** ($[\text{Cu}_6(\text{DMEG}_{\text{ph}}\text{S})_6](\text{CuCl}_2)_2\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) erfolgte ausgehend von dem Disulfid-Liganden $(\text{DMEG}_{\text{ph}}\text{S})_2$: Die Umsetzung von $(\text{DMEG}_{\text{ph}}\text{S})_2$ (1.1 mmol, 484 mg) mit CuCl

(0.5 mmol, 50 mg) führt zu einer schwarzen Lösung die für 1 h Stude am Rückfluss ehitzt wird. Diffusion von Diethylether in die abgekühlte und filtrierte Komplexlösung führt zu Bildung von schwarzen Kristallen.

$[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{TMG}_{ph}\text{S})_6](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**C39**): UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2 , RT, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 231 (148000), 253 (sh, 117500), 417 (12500), 534 (5000), 642 (6310), 916 (sh, 21000), 1117 (70100). UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2 , -5°C , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 231 (148000), 253 (sh, 122300), 417 (13130), 534 (5150), 642 (6400), 916 (sh, 22100), 1117 (76800). UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2 , -25°C , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 231 (148000), 253 (sh, 124700), 417 (13600), 534 (5290), 642 (6900), 916 (sh, 22800), 1117 (80500). UV/Vis/NIR (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 412 (2800), 530 (1180), 643 (1500), 912 (sh, 4900), 1110 (15500). UV/Vis/NIR (MeOH, gesättigte Lösung, λ_{max} [nm]): 415, 527, 638, 912 sh, 1110. UV/Vis/NIR (EtOH, gesättigte Lösung, λ_{max} [nm]): 415, 533, 639, 912 sh, 1110. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , δ [ppm]): 2.18 (s, 6H, CH_3), 2.72 (s, 6H, CH_3), 6.25 (d, 1H, CH), 7.89 (t, 1H, CH), 7.18 (t, 1H, CH), 7.75 (d, 1H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , δ [ppm]): 15.0 (CH_3), 119.9 (CH), 121.1 (CH), 128.6 (CH), 131.9 (C_{quat}), 134.4 (CH), 150.4 (C_{quat}), 162.8 (C_{gua}). ESI-MS (CH_2Cl_2 , m/z): 1858.3 [$(\text{M-H}^+)-\text{PF}_6^-$], 1494.1, 1207.8, 920.1, 857.2, 635.1, 570.2. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3041w, 2929m, 2867m, 2788w, 1629w, 1558m, 1511s, 1465m, 1396s, 1332m, 1268w, 1160m, 1031m, 840s, 809w, 754m, 732w, 557m. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{66}\text{H}_{96}\text{Cu}_6\text{F}_{12}\text{N}_{18}\text{P}_2\text{S}_6$: C 39.53, H 4.83, N 12.57 S 9.59; gefunden: C 39.45, H 5.01, N 11.95, S 9.21.



N-Trityl-2-(tritylthio)anilin: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , δ [ppm]): 1.50 (s, 1H, NH), 5.94 (d, 1H, CH), 6.20 (t, 1H, CH), 6.65 (t, 1H, CH), 6.88 (d, 1H, CH), 7.10 (m, 6H, CH), 7.20 (m, 18H, CH), 7.32 (m, 6H, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , δ [ppm]): 71.3 (C_{quat}), 115.5 (CH), 116.4 (CH), 117.8 (C_{quat}), 126.6 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.7 (CH), 129.4 (CH), 130.5 (CH), 137.7 (CH), 144.6 (C_{quat}), 145.24 (C_{quat}), 149.4.0 (C_{quat}). EI-MS (m/z (%)): 609.25 (5) $[\text{M}^+]$, 508 (10), 243 (80) $[\text{CPh}_3^+]$, 165.0 (80), 149.0 (53), 71.0 (37), 47.0 (41), 41.0 (100). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3357m, 3054m, 3024m, 1587s, 1488s, 1444m, 1313m, 1276m, 1178w, 1035w, 896w, 842w, 754s, 698s, 615m, 491w. Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{NS}$: C 86.66, H 5.78, N 2.30; gefunden: C 86.20, H 5.65, N 2.37.



X = Cl, Br, Gua = TMG, DMEG

Die Synthese der zweikernigen Komplexe **C45**, **C45a**, **C46** und **C46a** ($[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{Gua}_{ph}\text{S})_2\text{X}_2]$, X = Cl^- , Br^-) erfolgte nach folgendem Schema: Die Umsetzung von $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ oder $(\text{DMEG}_{ph}\text{S})_2$ (0.55 mmol) mit CuX (1 mmol, X = Cl^- , Br^-) in 10 ml MeCN führt zu einer blauen Lösung mit blauen Feststoff. Das Reaktionsgemisch wird ca. 30 min. gerührt. Anschließend wird der Komplex mit ca. 70 ml Diethylether gefällt. Der erhaltene dunkelblaue Feststoff

wird mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei ca. 90 %. Einkristalle der Komplexe **C45** und **C46** werden durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Acetonitril-Lösung erhalten oder Diffusion von Diethylether in die abgekühlte

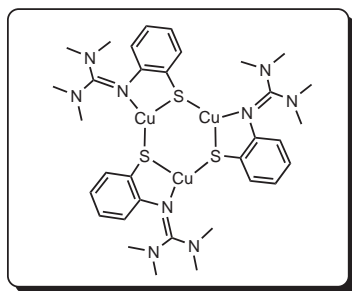
und filtrierte Mutterlauge.

[Cu^{II}(TMG_{ph}S)₂Cl₂] (**C45**): UV/Vis(CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 708 (8350), 590 (6460), 419 (4600), 275 (25240), 243 (28120). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C, δ [ppm]): 2.79 (s, 12H, CH₃), 6.48 (d, 1H, CH), 6.81 (t, 1H, CH), 7.06 (t, 1H, CH), 7.43 (d, 1H, CH). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3050_w, 2195_m, 2861_m, 2784_w, 1585_s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1509_{vs}, 1442_s, 1394_{vs}, 1321_s, 1290_m, 1228_m, 1164_m, 1033_m, 860_m, 808_m, 742_m, 686_w, 449_m. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₃₂Cu₂Cl₂N₆S₂: C 41.12, H 5.02, N 13.08, S 9.98; gefunden: C 40.91, H 5.06, N 13.13, S 9.90.

[Cu^{II}(DMEG_{ph}S)₂Cl₂] (**C45a**): UV/Vis(CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 733 (12040), 570 (7300), 415 (5300), 269 (36600), 247 (41660). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3043_m, 2919_w, 2817_w, 1529_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1440_m, 1411_m, 1374_{vs}, 1288_m, 1153_w, 1049_m, 975_w, 873_w, 821_m, 809_w, 754_m, 725_m, 651_w, 539_w, 443_w. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₂₈Cu₂Cl₂N₆S₂: C 41.38, H 4.42, N 13.16, S 10.04; gefunden: C 40.38, H 4.44, N 12.91, S 9.75.

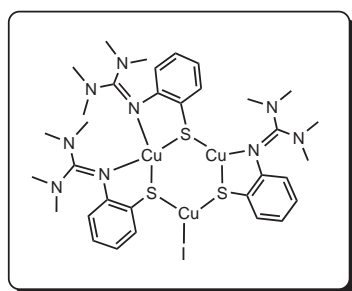
[Cu^{II}(TMG_{ph}S)₂Br₂] (**C46**): UV/Vis(CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 732 (8540), 590 (sh, 5690), 420 (4870), 393 (4770), 276 (23300), 242 (29300). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3046_w, 2915_m, 2861_m, 2784_m, 1529_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1440_m, 1411_m, 1374_{vs}, 1288_m, 1153_w, 1049_m, 975_w, 873_w, 821_m, 754_m, 725_m, 651_w, 539_w, 443_w. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₃₂Cu₂Br₂N₆S₂: C 36.12, H 4.41, N 11.49, S 8.77; gefunden: C 36.48, H 4.47, N 11.67, S 8.77.

[Cu^{II}(DMEG_{ph}S)₂Br₂] (**C46b**): UV/Vis(CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 756 (12000), 600 (6750), 418 (5020), 377 (5540), 272 (28000), 240 (39000). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3041_w, 2917_w, 2871_w, 1527_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1440_m, 1411_s, 1376_{vs}, 1286_s, 1232_m, 1155_m, 1051_m, 973_w, 875_w, 821_m, 755_m, 725_m, 646_w, 539_w, 465_w. Elementaranalyse ber. für C₂₂H₂₈Cu₂Br₂N₆S₂: C 36.32, H 3.88, N 11.55, S 8.81; gefunden: C 36.75, H 4.09, N 11.79, S 8.89.



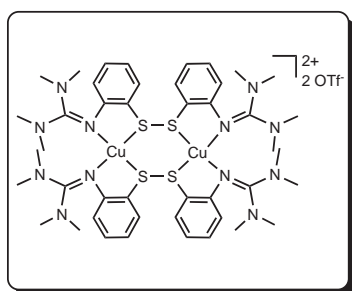
[Cu₃^I(TMG_{ph}S)₃] (**C47**): Die Umsetzung von CuSPh (2 mmol, 345 mg) mit (TMG_{ph}S)₂ (1 mmol, 444 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer violetten Lösung, die 3 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird die Lösung filtriert. Diffusion von Diethylether in das Filtrat führt zur Bildung von farblosen Kristallen. Ausbeute ca. 20 %. (bezogen auf Cu).

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm], ε [M⁻¹ cm⁻¹]): 235 (63000), 260 nm (53600). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 3050_w, 2994_w, 2929_m, 2869_m, 1525_{vs} ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1455_s, 1419_s, 1340_s, 1330_w, 1274_w, 1153_m, 1024_m, 919_w, 852_w, 800_w, 746_m, 673_w, 547_w. Elementaranalyse ber. für C₃₃H₄₈Cu₃N₉S₃: C 46.22, H 5.64, N 14.70, S 11.22; gefunden: C 45.96, H 5.50, N 14.27, S 11.45.



$[\text{Cu}_3^{\text{I}}(\text{TMG}_{ph}\text{S})_3]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**C48**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ (1.1 mmol, 488 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer dunkelroten Lösung mit Feststoff, die 5 h am Rückfluss erhitzt wird. Anschließend wird die abgekühlte Lösung filtriert. Diffusion von Diethylether in das Filtrat führt zur Bildung von roten Kristallen.

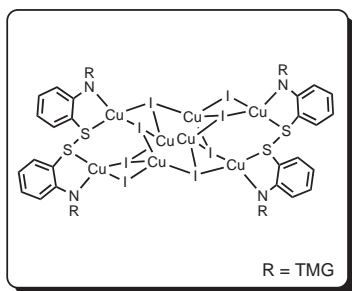
UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 240 ($2 \cdot 10^6$), 286 nm (sh, 66460), 384 (6400), 758 (924). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3052 w , 2998 w , 2925 m , 2883 m , 1548 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1517 s ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1457 s , 1423 s , 1384 s , 1282 w , 1233 w , 1149 m , 1018 m , 842 w , 781 w , 740 m , 539 w .



$[\text{Cu}_2^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)](\text{OTf})_2$ (**C49**): Die Umsetzung von $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ (1.1 mmol, 488 mg) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ (1 mmol, 376 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer dunkelroten Lösung, die 1 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird der Komplex mit ca. 70 ml Diethylether gefällt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

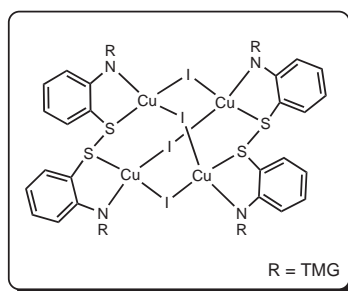
Ausbeute: 1.1 g = 85 %. Rote Einkristalle wurden durch die Diffusion von Diethylether in die abgekühlte und filtrierte Mutterlauge erhalten.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 415 (8000), 286 nm (32370), 235 nm (64200). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3056 w , 2927 w , 2879 w , 2800 w , 1560 m ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1525 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1457 s , 1396 s , 1268 s , 1155 m , 1029 s , 856 w , 808 w , 754 w , 636 s , 518 w . Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6$: C 42.03, H 4.91, N 12.79, S 14.64; gefunden: C 41.67, H 4.91, N 12.68; S 14.76.



$[\text{Cu}_8^{\text{I}}((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2\text{I}_8]$ (**C50**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit $\text{TMG}_{ph}\text{SPh}_3$ (1.1 mmol, 511 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer grünen Lösung, die ca. 30 min. bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert. Diffusion von Diethylether in das Filtrat führt zur Bildung von roten Kristallen.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 228 (47400), 291 (20360), 400 (4460). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3052 w , 3002 w , 2929 w , 2863 w , 1521 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1455 s , 1396 s , 1394 s , 1324 m , 1228 w , 1157 m , 1064 w , 1027 m , 858 w , 804 w , 752 m , 470 w . Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cu}_8\text{I}_8\text{N}_{12}\text{S}_4$: C 21.90, H 2.67, N 6.97; S 5.32; gefunden: C 22.24, H 3.01, N 6.97; S 5.08.



$[\text{Cu}_4\text{I}_4((\text{TMG}_{ph}\text{S})_2)_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**C51**): Die Umsetzung von CuI (1 mmol, 190 mg) mit $(\text{TMG}_{ph}\text{S})_2$ (1.1 mmol, 488 mg) in 10 ml MeCN führt zu einer dunkelroten Lösung mit Feststoff, die ca. 30 min. bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird der Komplex mit ca. 70 ml Diethylether gefällt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wird mit 20 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.1 g = 85 %. Rote Einkristalle wurden durch

die Diffusion von Diethylether in die filtrierte Mutterlauge erhalten.

UV/Vis (MeCN, λ_{max} [nm], ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]): 208 (181200), 243 (112600), 285 (sh, 40900), 406 (5900). IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3046 w , 3004 w , 2935 m , 2871 m , 1521 vs ($\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$), 1459 s , 1411 s , 1338 m , 1270 w , 1153 m , 1064 w , 1054 w , 1027 m , 858 w , 804 w , 746 w , 539 w , 449 w . Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cu}_4\text{I}_4\text{N}_{12}\text{S}_4$: C 32.01, H 3.91, N 10.18; S 7.77; gefunden: C 32.18, H 4.13, N 10.29; S 7.79.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Hartwig, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *4*, 224.
- [2] (a) E.I. Ochiai, *General Principles of Biochemistry of the Elements*, Plenum Press, New York, **1987**. (b) J.J.R. Frausto da Silva, R.J.P. Williams, *The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [3] (a) S.J. Lippard, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**. (b) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **2004**. (c) I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, J.S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, **1994**. (d) J.A. Cowan, *Inorganic Biochemistry. An Introduction*, 2nd ed. Wiley-VCH, **1997**.
- [4] (a) J.P. Collmann, R. Boulatov, C.J. Sunderland, L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561. (b) J.P. Collmann, T.R. Halpern, K.S. Suslick. **1980**, in T.G. Spiro, Hrsg., *Wiley-Interscience*, New York, 1-72. (c) M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 334. (d) O. Ei, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 942.
- [5] (a) P.H. Backx, D.T. Yue, J.H. Lawrence, E. Marban, G.H. Tomaselli, *Science* **1992**, *257*, 248. (b) J.C. Skou, J.G. Norby (Hrsg.), *Na⁺-K⁺ ATPase: Structure and Kinetics*, Academic Press, New York, **1979**.
- [6] (a) D. Rhodes, A. Klug, *Zinkfinger*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **1993**. (b) J.M. Berg, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 6513. (c) K. Struhl, *Trends Biochem. Sci.* **1989**, *14*, 137. (d) E. Wingender, K.H. Seifart, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 206. (e) A. Klug, D. Rhodes, *Trends Biochem. Sci.* **1987**, *12*, 464.
- [7] (a) L. Que Jr., W.B. Tolman, *Nature* **2008**, *445*, 333. (b) Z. Guo, P. J. Sadler, *Medicinal Inorganic Chemistry*, in: *Advances in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: A. G. Sykes), Academic Press **2000**, *49*, 183. (c) C. Guo, P.J. Sadler, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1610. (d) H.A. Bruck, J.J. Evans, M.L. Peterson, *Exp. Mech.* **2002**, *42*, 361. (e) E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 775.
- [8] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [9] (a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47. (b) C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H.E.A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1734.
- [10] (a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 737. (b) E. Spodine, J. Manzur, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 171.
- [11] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins*, Volume 2, **2004**.
- [12] (a) J.M. Guss, H.C. Fremann, *J. Mol. Biol.* **1983**, *169*, 521. (b) A.G. Sykes, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, *14*, 282. (c) G.E. Norris, B.F. Anderson, E.N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2784.

- [13] (a) Laccase: V. Ducros, A.M. Brzozowski, K.S. Wilson, S.H. Brown, O. Ostergaard, P. Schneider, D.S. Yaver, A.H. Pedersen, G.J. Davies, *Nature Struct. Biol.* **1998**, *5*, 310. (b) Ceruloplasmin: I. Zaitseva, V. Zaitsev, G. Card, K. Moshkov, B. Bax, A. Ralph, P.J. Lindley, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 15. (c) T.E. Machonkin, H.H. Zhang, B. Hedman, K. O. Hodgson, E.I. Solomon, *Biochemistry* **1998**, *37*, 9570. (d) Azurin-Mutanten: B.G. Karlsson, M. Nordling, T. Pascher, L.-C. Tsai, L. Sjölin, L.G. Lundberg, *Protein Eng.* **1991**, *4*, 343.
- [14] (a) E.I. Solomon, R.K. Szilagyi, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419. (b) E.I. Solomon, A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Wiley, Volume II, **1999**.
- [15] H. Li, S.P. Webb, J. Ivancic, J.H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8010.
- [16] (a) P.M.H. Kroneck, J. Riestler, W.G. Zumft, W. E. Antholine, *Biol. Met.* **1990**, *3*, 103. (b) W.G. Zumft, P.M.H. Kroneck, *Adv. Inorg. Biochem.* **1996**, *11*, 193.
- [17] (a) D.K. Garner, M.D. Vaughan, H.J. Hwang, M.G. Savelieff, S.M. Berry, J.F. Honek, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15608. (b) S.M. Berry, M. Ralle, D.W. Low, N.J. Blackburn, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8760. (c) Y. Lu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5714.
- [18] J.A. Guckert, M.D. Lowery, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2817.
- [19] M.H.M. Olsson, U. Ryde, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 654.
- [20] M.D. Lowery, E.I. Solomon, *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, *198-200*, 233.
- [21] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660.
- [22] T. Soulimane, G. Buse, G.P. Bourenkov, H.D. Bartunik, R. Huber, M.E. Than, *EMBO J.* **2000**, *19*, 1766.
- [23] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, *269*, 1069.
- [24] G. Henkel, A. Müller, S. Weisgräber, G. Buse, T. Soulimanese, G.C.M. Steffens, H.-F. Nolting, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1651.
- [25] W. Antholine, D.H.W. Kastrau, G.C.M. Steffens, G. Buse, W.G. Zumft, P.M.H. Kroneck, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 875.
- [26] (a) E.I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 623. (b) P. Lappalainen, R. Aasa, B.G. Malmström, M.J. Saraste, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 26416. (c) C.L. Hulse, B.A. Averill, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1990**, *166*, 729.
- [27] H.J. Hwang, S.M. Berry, M.J. Nilges, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7274.
- [28] O. Farver, Y. Lu, M. C. Ang, I. Pecht, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 899.
- [29] (a) E.I. Solomon, U.M. Sundaram, T.E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2563. (b) J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541. (c) M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 125.
- [30] (a) L.M. Mirica, X. Ottenwaelde, T.D.P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013. (b) L. Que, Jr., W. B. Tolmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1160. (c) E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4702.
- [31] J.P. Evans, K. Ahn, J.P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 5048. (b) L.C. Stewart, J.P. Klinman, *Annu. Rev. Biochem.* **1988**, *57*, 551.
- [32] (a) W.A. Francisco, N.J. Blackburn, J.P. Klinman, *Biochemistry* **2003**, *42*, 1813. (b) S.T. Prigge, R.E. Mains, B.A. Eipper, L.M. Amzel, *Cell. Mol. Life Sci.* **2000**, *57*, 1236. (c) B.A. Eipper, P.A. Stoffers, R.E. Mains, *Annu. Rev. Neurosci.* **1992**, *15*, 57.
- [33] (a) S.T. Prigge, R.E. Mains, B.A. Eipper, L.M. Amzel, *Cell. Mol. Life Sci.* **2000**, *57*, 1236. (b) J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541.
- [34] S.T. Prigge, A.S. Kolhekar, B.A. Eipper, R.E. Mains, L.M. Amzel, *Science* **1997**, *278*, 1300.

- [35] S.T. Prigge, A.S. Kolhekar, B.A. Eipper, R.E. Mains, L.M. Amzel, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *6*, 976.
- [36] (a) B.A. Eipper, A.S.W. Quon, R.E. Mains, J.S. Boswell, N.J. Blackburn, *Biochemistry* **1995**, *34*, 2857. (b) C. Southan, L.I. Kruse, *FEBS Lett.* **1989**, *255*, 116. (c) A. Lamoroux, A. Vigny, V. Faucon Biguet, M.C. Darmon, R. Frank, J.P. Henry, J. Mallet, *EMBO J.* **1987**, *6*, 3931.
- [37] (a) M. Rolff, F. Tuczec, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2378 (b) J.P. Klinman, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 3013.
- [38] S.T. Prigge, B.A. Eipper, R.E. Mains, L.M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864.
- [39] (a) D. Maiti, H.R. Lucas, A.A. Narducci Sarjeant, K.D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6998. (b) D. Maiti, A.A. Narducci Sarjeant, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8736. (c) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M.C. Holthausen, A.A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K.D. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88.
- [40] (a) D.B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, 651. 104. (b) C. Belle, W. Rammal, J.-L. Pierre, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1929. (c) S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P.K. Bharadwaj, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 191. (d) N. Kitajima, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 1. (e) E. Bouwman, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 143.
- [41] (a) N. Kitajima, K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9232. (b) N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3210.
- [42] P.L. Holland, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270.
- [43] P.L. Holland, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331.
- [44] W.B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261.
- [45] (a) D.W. Randall, D.R. Gamelin, L.B. LaCroix, E.I. Solomon, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 16. (b) A. Romero, C.W. Hoitink, H. Nar, R. Huber, A. Messerschmidt, G.W. Canters, *J. Mol. Biol.* **1993**, *229*, 1007. (b) B.G. Karlsson, L.-C. Tsai, H. Nar, J. Sanders-Loehr, N. Bonander, V. Langer, L. Sjölin, *Biochemistry* **1997**, *36*, 4089. (c) A. Messerschmidt, L. Prade, S.J. Kroes, J. Sanders-Loehr, R. Huber, G.W. Canters, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, *95*, 3443.
- [46] S. Torelli, C. Belle, C. Philouze, J.L. Pierre, W. Rammal, E. Saint Aman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2452.
- [47] R.P. Houser, V.G. Young Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101.
- [48] (a) N. Roy, S. Sproules, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2655. (b) W. Rammal C. Belle, C. Beguin, C. Duboc, C. Philouze, J.-L. Pierre, L. Le Pape, S. Bertaina, E. Saint-Aman, S. Torelli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10355. (c) A. I. Uraev, I.S. Vasilchenko, V.N. Ikorskii, T.A. Shestakova, A.S. Burlov, K.A. Lyssenko, V.G. Vlasenko, T.A. Kuznmenko, L.N. Divaeva, I.V. Pirog, G.S. Borodkin, I.E. Uflyand, M.Y. Antipin, V.I. Ovcharenko, A.D. Garnovskii, V.I. Minkin, *Mandeleev. Commun.* **2005**, 133. (d) Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12428. (e) S. Itoh, M. Nagagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4087. (f) N.D.J. Branscombe, A.J. Blake, A. Marin-Becerra, W.-S. Li, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez, M.Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2573. (g) R.P. Houser, J.A. Halfen, V.G. Young, Jr., N.J. Blackbum, W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10745.
- [49] (a) A.F. Stange, E. Waldhör, M. Moscherosch, W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 115. (b) R.K. Chadha, R. Kumar, D.G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1336.
- [50] M. Kodera, T. Kita, I. Miura, N. Nakayama, T. Kawata, K. Kano, S. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7715.
- [51] T. Ohta, T. Tachiyama, K. Yoshizawa, T. Yamabe, T. Uchida, T. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4358.

- [52] (a) D.-H. Lee, L.Q. Hatcher, M.A. Vance, R. Sarangi, A.E. Milligan, A.A. Narducci Sarjeant, C.D. Incarvito, A.L. Rheingold, K.O. Hodgson, B. Hedman, E.I. Solomon, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6056. (b) G.Y. Park, Y. Lee, D.-H. Lee, J.S. Woertink, A.M. Narducci Sarjeant, E.I. Solomon, K.D. Karlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2010**, *46*, 91.
- [53] (a) L. Casella, M. Gullotti, M. Bartosek, G. Pallanza, E.J. Laurenti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1235. (b) G. Alzuet, L. Casella, M.L. Villa, O. Carugo, M.J. Gullotti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4789.
- [54] F. Champloy, N. Benali-Cherif, P. Bruno, I. Blain, M. Pierrot, M. Rglie, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3910.
- [55] (a) B.K. Santra, P.A. Reddy, M. Nethaji, A.R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1328. (b) L. Zhou, D. Powell, K.M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3840.
- [56] (a) W.J. Lees, G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 642. (b) T.P. Akerboom, M. Bilzer, H. Sies, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 4248. (c) R.C. Fahey, *Adv. Exp. Med. Biol.* **1977**, *86A*, 1.
- [57] (a) N.M. Giles, G.I. Giles, C. Jacob, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2003**, *300*, 1. (b) Jacob, C. *Nat. Prod. Rep.* **2006**, *23*, 851. (c) C.E. Hand, J.F.J. Honek, *Nat. Prod.* **2005**, *68*, 293. (d) S. Biswas, A.S. Chida, I. Rahman, *Biochem. Pharmacol.* **2006**, *71*, 551. (e) S. Raina, D. Missiakas, *Annu. Rev. Microbiol.* **1997**, *51*, 179.
- [58] C. Jacob, G.I. Giles, N.M. Giles, H. Sies, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4890.
- [59] (a) H. Sies, *Free Radical Biol. Med.* **1999**, *27*, 916. (b) F.Q. Schäfer, G.R. Buettner, *Free Radical Biol. Med.* **2001**, *30*, 1191.
- [60] A.G. Lappin, A. McAuley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1606.
- [61] (a) Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12428. (b) A. Kunishita, M. Kubo, H. Sugimoto, T. Ogura, K. Sato, T. Takui, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2788.
- [62] (a) D. Carrillo, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 137. (b) D.L. Nosco, R.C. Elder, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2545.
- [63] (a) P. M. Boorman, C.L. Merrit, W.A. Shantha Nandana, J.F. Richardson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1251. (b) P.M. Treichel, L.D. Rosenhein, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4018. (c) J.M. Berg, D.J. Spira, K.O. Hodgson, A.E. Bruce, K.F. Miler, J.L. Corbin, E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3412. (d) T. Boschi, B. Crociani, L. Toniolo, U. Belluco, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 532.
- [64] T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6516.
- [65] A.L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *124*, 349.
- [66] (a) S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879. (b) S. Herres-Pawlis, *Nachr. aus der Chemie* **2009**, *57*, 20. (c) S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473. (d) S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 106.
- [67] (a) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738. (b) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682. (c) V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790.
- [68] (a) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178. (b) D. H. R. Barton, J. D. Elliot, S. D. Gero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, *1*, 2085. (c) R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214.
- [69] H. Wittmann, *Dissertation*, Marburg, **1999**.
- [70] (a) R. Schwesinger, *Chimia* **1985**, *39*, 269. (b) A.V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117. (c) P. Pruszyński, *Can. J. Chem.* **1986**, *65*, 626. (d) K.T. Leffek, P. Pruszyński,

- K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590. (e) P. Pruszynski, K.T. Leffek, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 205.
- [71] (a) H. Wittmann, V. Raab, A. Schrom, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *8*, 1937. (b) S. Herres-Pawlis, *Dissertation*, Paderborn, **2005**.
- [72] (a) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**. (b) P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [73] W. Kantlehner, E. Haug, W.W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J.J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108.
- [74] (a) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117. (b) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805.
- [75] (a) P. Pruszynski, *Can. J. Chem.* **1986**, *65*, 626. (b) H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278. (c) D.H.R. Barton, J.D. Elliott, S.D. Gero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136.
- [76] (a) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178. (b) D.H. R. Barton, J.D. Elliot, S.D. Gero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, *1*, 2085.
- [77] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11.
- [78] R. Snaith, K. Wade, B.K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380.
- [79] (a) E.M.A. Ratilla, B.K. Scott, M.S. Moxness, N.M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918. (b) E.M.A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427.
- [80] K.T. Leffek, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1238.
- [81] W.P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 829.
- [82] P.J. Bailey, S.F. Bone, L.A. Mitchell, S. Parsons, K.J. Taylor, L.J. Yellowlees, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 867.
- [83] D.P. Fairlie, W.G. Jackson, B.W. Skelton, H. Wen, A.H. White, W.A. Wickramasinghe, T.C. Woon, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1020.
- [84] (a) P. Pruszynski, *Can. J. Chem.* **1986**, *65*, 626. (b) P. Pruszynski, K.T. Leffek, B. Borecka, T.S. Cameron, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1638.
- [85] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 997.
- [86] (c) S. Herres, A. J. Heuwing, J. Schneider, U. Flörke, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089. (d) T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, o401.
- [87] (a) V. Raab, M. Merz, J. Sundermeyer, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2001**, *175*, 51. (b) H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1583.
- [88] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951.
- [89] (a) A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511. (b) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 771. (c) A. Neuba, O. Seewald, U. Flörke G. Henkel, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2099. (d) S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 295. (e) A. Heuwing, *Dissertation*, Paderborn, **2004**. (f) S. Schneider, *Dissertation*, Duisburg, **2000**. (g) S.H. Oakley, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154. (h) S.H. Oakley, D.B. Soria, M.P. Coles, P.B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 537. (i) P.J. Bailey, K.J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4263.
- [90] (a) S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C.T. Lyons, E.C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, T.D.P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154. (b) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815.

- [91] (a) J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645. (b) J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362.
- [92] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *28*, 4440.
- [93] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813.
- [94] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *25*, 3791.
- [95] U.P. Chaudhuri, D.R. Powell, R.P. Houser, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2371.
- [96] (a) A. Neuba, E. Akin, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2008**, *C64*, m194. (b) J.L. Sessler, C.M. Lawrence, J. Jayawickramarajah, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 314.
- [97] M.P. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2006**, 985.
- [98] (a) H. Kessler, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 228. (b) J.R. Gauvreau, G.J. Martin, T. Malfroot, J.P. Senet, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* **1984**, 1971. (c) P. Garner, O. Sesenoglu, H.U. Kaniskan, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *4*, 483.
- [99] T.W. Greene, P.G.M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, Wiley, New York, **1999**.
- [100] (a) J. Becher, H. Toftlund and P.H. Olesen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 740. (b) H. Toftlund, J. Becher, P.H. Olesen and J.Z. Pedersen, *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 56. (c) O.P. Anderson, J. Becher, H. Frydendahl, L.F. Taylor and H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 699.
- [101] S. Mandal, P.K. Bharadwaj, *Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **1995**, *107*, 247.
- [102] (a) A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4661. (b) A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o3476.
- [103] (a) F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1. (b) A. Hordvik, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1885.
- [104] (a) J.D. Lee, M.W.R. Bryant, *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 1729. (b) D.W.J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5486.
- [105] (c) R. Bhattacharyya, D.Pal, P. Chakrabarti, *Protein Engineering, Design and Selection* **2004**, *17*, 795. (d) J. Lewiski, W. Bury, I. Justyniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4490. (e) J. Pranata, *Bioorg. Chem.* **1997**, *25*, 213.
- [106] (a) J.S. Ricci, I. Bernal, *J. Chem. Soc. (B)*, *1970*, 806. (b) C. Glidewell, J.N. Low, J.L. Wardell, *Acta Cryst.* **2000**, *B56*, 893. (c) J.G. Garcia, S.N. Haydar, A.P. Krapcho, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 2333.
- [107] S. Herres, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, o358.
- [108] F.L. Hirshfeld, H. Hope, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 406.
- [109] A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* *2007*, **E63**, o4683.
- [110] W. Galezowski, P. K. Bakshi, K. T. Leffek, T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 352.
- [111] (a) R. Boese, D. Bläser, W. Petz, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 945. (b) W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 297. (c) F. Weller, W. Petz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 343.
- [112] V. Raab, *Dissertation*, Marburg, **2001**.
- [113] (a) A.B. Meneses, S. Antonello, M.C. Arevalo, C.C. Gonzalez, J. Sharma, A.N. Walette, M.S. Workentin, F. Maran, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7983. (b) S. Antonello, K. Daasbjerg, H. Jensen, F. Taddei, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14905.
- [114] (a) T.B. Christensen, K. Daasbjerg, *Acta. Chem. Scand.* **1997**, *51*, 307. (b) F. Magna, G. Bontempelli, G. Pilloni, *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *30*, 375. (c) J. Simonet, M. Carriou, H. Lund, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1665.
- [115] J. Börner, *Masterarbeit*, Paderborn, **2005**.

- [116] E. Akin, *Dissertation*, Paderborn, **2010**.
- [117] R. Haase, *Dissertation*, Paderborn, **2010**.
- [118] (a) D. B. Grotjahna, S. Vana, D. Combsa, W.S. Kasselb, A.L. Rheingold, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *85*, 61. (b) J. Christoffers, A. Mann, J. Pickardt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5377.
- [119] (a) M. Albrecht, K. Hübler, S. Zalis, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4731. (b) M. Albrecht, K. Hübler, T. Scheiring, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 204. (c) C.-Y. Su, S. Liao, M. Wanner, J. Fiedler, C. Zhang, B.-S. Kang, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2003**, 189.
- [120] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [121] (a) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391. (b) P.D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 175. (c) J.M. Poblet, M. Benard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, *11*, 1179. (d) S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4690.
- [122] R.J. Ball, A.R.J. Genge, A.L. Radford, B.W. Skelton, V.-A. Tolhurst, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2807.
- [123] G.A. Cran, C.L. Gibson, S. Handa, A.R. Kennedy, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2511.
- [124] (a) P.L. Caradoc-Davies, L.R. Hanton, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2003**, 1754. (b) P.L. Caradoc-Davies, L.R. Hanton, J.M. Hodgkiss, M.D. Spicer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1581. (c) A.L.E. Stoffels, W.G. Haanstra, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1454.
- [125] (a) L.R. Hanton, K. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1161. (b) C.-Y. Su, B.-S. Kang, J. Sun, Y.-X. Tonga, Z.-N. Chena, *J. Chem. Research (S)*, **1997**, 454.
- [126] Z.Honghui, W. Dingming, H. Jianquan, H. Jinling, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1996**, *12*, 761.
- [127] R.-F. Song, Y.-B. Xie, J.-R. Li, X.-H. Bu, *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, *7*, 249.
- [128] Y.-B. Xiea, Z.-C. Mab, D. Wang, *J. Mol. Struc.* **2006**, *784*, 93.
- [129] C.R. Samanamu, P.M. Lococo, W.D. Woodul, A.F. Richards, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1463.
- [130] C.-S. Lee, C.-Y. Wu, W.-S. Hwang, J. Dinda, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1791.
- [131] A. Amoedo-Portelaa, R. Carballoa, J.S. Casas, E. Garcia-Martinez, C. Gomez-Alonsoa, A. Sanchez-Gonzalez, J. Sordo, E.M. Vazquez-Lopez, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 939.
- [132] (a) P. Comba, A. Fath, T.W. Hambley, A. Vielfort, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1691. (b) P. Comba, A. Fath, T.W. Hambley, A. Kühner, D.T. Richens, A. Vielfort, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4389. (c) P. Comba, A. Fath, T.W. Hambley, D.T. Richens, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2047. (d) P. Comba, A. Fath, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996** 1885.
- [133] G. Wei, G.A. Lawrance, D.T. Richens, T.W. Hambley, P. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 623.
- [134] (a) V.M. Miskowski, J.A. Thich, R. Solomon, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8344. (b) F. Teixidor, G. Sanchez-Castello, N. Lucena, L. Escriche, R. Kivekas, M. Sundberg, J. Casabo, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4931. (c) B. Turner, S. Swavey, *Inorg. J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2007**, *10*, 209. (d) D.A. Nation, J.H. Reibenspies, M.R. Taylor, K.P. Wainwright, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 161.
- [135] F.E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, London, **1992**.
- [136] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Harper Collins, New York, **1993**.
- [137] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C.J. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [138] Y. Sugai, S. Fujii, T. Fujimoto, S. Yano, Y. Mikata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 3705.
- [139] Y. Nishida, K. Takahashi, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1406.

- [140] K.J. Tubbs, A.L. Fuller, B. Bennett, A.M. Arif, M.M. Makowska-Grzyska, L.M. Berreau, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3111.
- [141] M. Di Vaira, F. Mani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2327.
- [142] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6964.
- [143] (a) B. J. Hathaway, D.E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, 5, 143. (b) Y. Sugiura, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2176. (c) M. Duggan, N. Ray, B. Hathaway, G. Tomlinson, P. Brint, K.J. Plein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1342. (d) K.D. Karlin, J.C. Hayes, S. Juen, J.P. Hutchinson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4108. (e) M. M. Massacesi, G. Ponticelli, *J. Mol. Struct.* **1980**, 69, 165. (f) R. Barbuccu, M.J.M. Campbell, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 15, L15.
- [144] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823.
- [145] H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6809.
- [146] T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8087.
- [147] (a) M.J. Henson, M.A. Vance, C.-X. Zhang, H.-C. Liang, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5186. (b) S. Itoh, H. Nakao, L.M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2890.
- [148] (a) M.G. Kanatzidis, W.R. Hagen, W.R. Dunham, R.K. Lester, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 953. (b) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637.
- [149] T. Kawamoto, M. Nishiwaki, M. Nishijima, K. Nozaki, A. Igashira-Kamiyama, T. Konno, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 9842.
- [150] Ausgewählte Beispiele: (a) R.T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M.N. Potenza, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5203 (und Referenzen darin). (b) C.A. Dodds, M. Garner, J. Reglinski, M.D. Spicer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2733. (c) H.J. Schugar, C.-C. Ou, J.A. Thigh, J.A. Potenza, T.R. Felthouse, M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, W. Furey, JR., R.A. Lalancette, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 543. (d) P.K. Bharadwaj, E. John, C.-L. Xie, D. Zhang, D.N. Hendrickson, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4541. (e) P.J.M.W.L. Birker, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3502. (f) M.L. Miller, S.A. Ibrahim, M.L. Golden, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2999. (g) S. Sukala, J.E. Bradshaw, J. Hea, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, H.F. Kung, L.C. Francesconi, *Polyhedron* **1999**, 18, 7. (h) Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 867.
- [151] M.H.M. Olsson, U. Ryde, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7866.
- [152] Ausgewählte Beispiele: (a) M. Du, R.-Q. Zou, R.-Q. Zhong, X.-U. Qiang, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 1437. (b) E. Lopez-Torres, M.A. Mendiola, C.J. Pastor, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3103. (c) Y. Bai, G.-J. He, Y.-G. Zhao, C.-Y. Duan, D.-B. Dang, Q.-J. Meng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2006**, 1530. (d) L.J. Ashfield, A.R. Cowley, J.R. Dilworth, P.S. Donnelly, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4121. (e) J.A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa-Pedraes, M.L. Louro, A. Sousa, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 559. (f) C. Wycliff, A.G. Samuelson, M. Nethaji, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5427. (g) C. Wycliff, D.S. Bharathi, A.G. Samuelson, M. Nethaji, *Polyhedron* **1998**, 18, 949. (h) S. Kitagawa, M. Munakata, H. Shimono, S. Matsuyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2105.
- [153] R.C. Luckay, X. Sheng, C.E. Strasser, H.G. Raubenheimer, D.A. Safin, M.G. Babashkina, A. Klein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 4646.
- [154] C.E. Slutter, I. Gromov, H. Richards, I. Pecht, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5077.
- [155] G.N. Ledesma, D.H. Murgida, H.K. Ly, H. Wackerbarth, J. Ulstrup, A.J. Costa-Filho, A.J. Vila, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11884.
- [156] (a) P. Wittung-Stafshede, E. Gomez, A. Ohman, R.M. Villahermosa, J. Leckner, B.G. Karlsson, D. Sanders, J.A. Fee, J.R. Winkler, B.G. Malmström, H.B. Gray, M.G. Hill, *Biochim. Biophys.*

- Acta* **1998**, 1388, 437. (b) P. Lappalainen, R. Aasa, B.G. Malmström, M. Saraste, *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 26416.
- [157] D. Sun, X. Wang, V.L. Davidson, *Arch. Biochem. Biophys.* **2002**, 404, 158.
- [158] T. Kawamoto, N. Ohkoshi, I. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Chem. Lett.* **1997**, 553.
- [159] (a) J.R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley, Weinheim, **2008**. (b) H. Taube, *Science* **1984**, 226, 1028. (c) D.M. Brown, *Mixed Valence Compounds*, Springer, Niederlande, **1980**.
- [160] M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [161] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- [162] (a) N.S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391. (b) N.S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 1005. (c) N.S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135. (d) N.S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, **134**, 323. (e) J.R. Reimers, N.S. Hush, *Chem. Phys.* **1989**, 134, 323. (f) S.F. Nelsen, M.D. Newton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10023. (g) M.V. Basilevsky, I.V. Rostov. M.D. Newton, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 465, 240. (h) M.D. Newton, R.J. Cave, *Mol. Electron.* **1997**, 73.
- [163] (a) D.M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 424. (b) B.S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 168. (c) K.D. Demadis, C.M. Hartshorn, T.J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655. (d) S.F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 581.
- [164] R.C. Rocha, F.N. Rein, H. Jude, A.P. Shreve, J.J. Concepcion, T.J. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 513.
- [165] W. Kaim, G.K. Lahiri, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1808.
- [166] A.W. Bott, *Current Separations* **1997**, 16, 61. (c) P. Zanello, *Inorganic electrochemistry: theory, practice and applications*, Royal Society of Chemistry, **2002**.
- [167] Ausgewählte Beispiele: (a) M. Dunaj-Jurco, G. Ondrejovic, M. Melnik, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 1. (b) R.C. Long, D.N.J. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1513. (c) R.R. Gagne, C.A. Koval, T.J. Smith, M.C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4571. (d) T.D. Westmoreland, D.E. Wilcox, M.J. Baldwin, W.B. Mims, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6106. (e) R. Aasa, J. Deinum, K. Lerch, B. Reinhammar, *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, 535, 287. (f) R.P. Houser, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1632. (g) Y.-H. Sun, J.-H. Yu X.-J. Jin, J.-F. Song, J.-Q. Xu, L. Ye, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 1087. (h) R. Kawajiri, T. Okubo, T. Mitani, *Polyhedron* **2006**, 25, 2650.
- [168] Ausgewählte Beispiele: (a) L. Yang, D.R. Powell, E.L. Klein, A. Grohmann, R.P. Houser, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6831 (und Referenzen darin). (b) S.B. Harkins, J.C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2885. He, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 184. (c) R.L. Lieberman, K.C. Kondapalli, D.B. Shrestha, A.S. Hakemian, S.M. Smith, J. Telser, J. Kuzelka, R. Gupta, A.S. Borovik, S.J. Lippard, B.M. Hoffman, A.C. Rosenzweig, T.L. Stemmler, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8372. (d) D.D. LeCloux, R. Davydov, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6810 (und Referenzen darin). (e) D.D. LeCloux, R. Davydov, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 37, 6814. (f) C. Harding, V. McKee, J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9584. (g) M.E. Barr, P.H. Smith, W. Antholine, B. Spencer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1649. (h) C. Harding, J. Nelson, M.C. Symons, J. Wyatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2499.
- [169] (a) E.I. Solomon, D.W. Randall, T. Glaser, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 200-202, 595. (b) X. Xie, S.I. Gorelsky, R. Sarangi, D.K. Garner, H.J. Hwang, K.O. Hodgson, B. Hedman, Y. Lu, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5194.
- [170] (a) K.R. Williams, D.R. Gamelin, L.B. LaCroix, R.P. Houser, W.B. Tolman, T.C. Mulder, S. de Vries, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 613.
- [171] A. Sujak, N.J.M. Sanghamitra, O. Maneg, B. Ludwig, S. Mazumdar, *Biophys J.* **2007**, 93, 2845.
- [172] (a) S.-L. Ma, X.-X. Sun, S. Gao, C.-M. Qi, H.-B. Huang, W.-X. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 846 (und Referenzen darin). (b) J. Mrozinski, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2534.

- [173] (a) W.E. Hatfield, H.W. Richardson, J.R. Wasson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 137. (b) Van H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107. (c) P. Gomez-Saiz, J. Garcia-Tojal, V. Diez-Gomez, R. Gil-Garcia, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 259. (d) P. Gomez-Saiz, J. Garcia-Tojal, M. A. Maestro, J. Mahia, F.J. Arnaiz, L. Lezama, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2639. W.E. Hatfield, R.R. Weller, J.W. Hall, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3825.
- [174] (a) B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. London, Ser A* **1952**, *214*, 451. (b) H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubener Studienbücher, Stuttgart, **1999**.
- [175] M.D. Janssen, J.G. Donkervoort, S.B. van Berlekom, A.L. Spek, D.M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4752.
- [176] D.M. Knotter, H.L. van Maanen, D.M. Grove, A.L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3309.
- [177] A.F. Stange, A. Klein, K.-W. Klinkhammer, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 336.
- [178] (a) B.K. Maiti, K. Pal, S. Sarkar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 1003. (b) C.P. Rao, J.R. Dorfman, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 428.
- [179] (a) F.D. Sokolov, M.G. Babashkina, D.A. Safin, A.I. Rakhmatullin, F. Fayon, N.G. Zabirov, M. Bolte, V.V. Brusko, J. Galezowskad, H. Kozlowskid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 4693. (b) I.G. Dance, L.J. Fitzpatrick, M.L. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 564.
- [180] (a) K. Fujisawa, S. Imai, N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 168. (b) M.J. Heeg, R.C. Elder, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2036. (c) R.H. Lane, N.S. Pantaleo, J.K. Farr, W.M. Coney, M.G. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1610.
- [181] (a) T. Ottersen, L.G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1904 (und Referenzen darin). (b) C.K.A. Gregson, N.J. Long, A.J.P. White, D.J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 3674.
- [182] (a) L.G. Warner, T. Ottersen, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2819. (b) P.M. Boorman, K.A. Kerr, R.A. Kydd, K.J. Moynihan, K.A. Valentine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1401. (c) L.I. Kursheva, O.N. Kataeva, D.B. Krivolapov, E.S. Batyeva, O.G. Sinyashin, *Heteroatom Chemistry* **2006**, *17*, 542. (d) C.I. Bränden, *Acta. Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1000.
- [183] S. Fox, R.T. Stibrany, J.A. Potenza, S. Knapp, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4950.
- [184] P.A. Stenson, A. Board, A. Marin-Becerra, A.J. Blake, E.S. Davies, C. Wilson, J. McMaster, M. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2564.
- [185] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [186] Bruker, SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10) and SADABS (Version 2.03). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, **2002**.
- [187] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [188] A.L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Niederlande, **2005**.
- [189] (a) R.S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706. (b) R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- [190] Gaussian 03, Revision E.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski,

- B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [191] (a) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [192] L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1149.
- [193] H. Shimizu, K. Matsuo, T. Kataoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 4360.
- [194] A. Coutin, H.-R. von Tobel, G. Auerbach, *Hel. Chim. Acta.* **1980**, *63*, 1412.
- [195] J.C. Noveron, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3247.
- [196] (a) S. Hinterberger, O. Hofer, H. Greger, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6297. (b) D.R. Burfield, S.-N. Gan, R.H. Smithers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1977**, 666.
- [197] (a) M. Fujita, M. Otsuka, Y. Suigura, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 503. (b) R. Breitschuh, D. Seebach, *Synthesis* **1992**, *1-2*, 83.
- [198] W. Guo, J.J. Li, Y.A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3901.
- [199] R.O. Clinton, U.J. Salvador, S.C. Laskowski, C.M. Suter, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 950.
- [200] A.R. Amundsen, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6730.
- [201] B.S. Chhikara, A.K. Mishra, V.T. *Heterocycles* **2004**, *63*, 1057.
- [202] M.A. Reppy, M.E. Cooper, J.L. Smithers, D.L. Gin, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4191.
- [203] M. Formica, L. Giorgi, V. Fusi, M. Micheloni, R. Pontellini, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1351.
- [204] G.W. Stacy, F.W. Villaescusa, T.E. Wollner, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4074.
- [205] T. Fritz, G. Steinfeld, B. Kersting, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 508.
- [206] J. Kubas, *Inorganic Syntheses* **1990**, *28*, 68.
- [207] P. Hemmerich, C. Sigwart, *Experientia* **1963**, *19*, 488.
- [208] G.J. Kubas, B. Monzyk, A.L. Crumbliss, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90.
- [209] D. Coucouvanis, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 75.

Anhang

Tabelle A.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C1** und **C2**.

	C1	C2
Strukturkennzeichen	n1489	n1612
Summenformel	C ₁₅ H ₂₅ CuIN ₃ S	C ₁₁ H ₂₅ CuIN ₃ S
Molmasse	469.88 g/mol	421.84 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.3659(4) b = 14.6557(6), β = 99.909(1) c = 12.6983(5)	a = 11.300(3) b = 10.478(3), β = 109.901(5) c = 15.146(4)
Volumen	1900.34(13) Å ³	1686.1(8) Å ³
Z	4	4
Dichte (berechnet)	1.642 Mg/m ³	1.662 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.881 mm ⁻¹	3.236 mm ⁻¹
F(000)	936	840
Kristallgröße	0.42 x 0.34 x 0.25 mm ³	0.38 x 0.37 x 0.24 mm ³
θ-Bereich	1.99 bis 27.88°	1.92 bis 27.88°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	17771	14422
Zahl der unabhängigen Reflexe	4546 [R(int) = 0.0482]	4022 [R(int) = 0.1163]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.5328/0.3774	0.5105/0.3727
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	4546 / 0 / 190	4022 / 0 / 158
Goodness-of-fit für F ²	1.056	0.991
R [I > 2σ(I)]	0.0368	0.0389
wR2 (sämtl. Daten)	0.0933	0.0917
Restelektronendichte (Max./Min.)	1.402/-0.908 e.Å ⁻³	1.329/-1.342 e.Å ⁻³

Tabelle A.2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C3** und **C4**.

	C3	C4
Strukturkennzeichen	n1433	b1774
Summenformel	C _{26.67} H _{30.01} CuIN _{3.34} S	C ₂₂ H ₄₆ CuF ₆ N ₆ PS ₂
Molmasse	619.88 g/mol	667.28 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2/c	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 19.8882(14) b = 16.7857(11), β = 116.167(2) c = 17.1899(11)	a = 12.800(2) b = 18.449(3), β = 96.154(4) c = 13.472(2)
Volumen	5150.5(6) Å ³	3162.9(9) Å ³
Z	8	4
Dichte (berechnet)	1.599 Mg/m ³	1.401 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.149 mm ⁻¹	0.931 mm ⁻¹
F(000)	2491	1400
Kristallgröße	0.32 x 0.08 x 0.08 mm ³	0.41 x 0.29 x 0.10 mm ³
θ -Bereich	1.67 bis 28.08°	1.88 bis 27.88°
Indexbereich	-26 ≤ h ≤ 26, -22 ≤ k ≤ 22, -21 ≤ l ≤ 22	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 24, -17 ≤ l ≤ 17
Zahl der gemessenen Reflexe	25859	27842
Zahl der unabhängigen Reflexe	6269 [R(int) = 0.1169]	7545 [R(int) = 0.0754]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8469/0.5464	0.9126/0.7014
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	6269 / 0 / 308	7545 / 120 / 347
Goodness-of-fit für F ²	0.997	1.066
R [I > 2σ(I)]	0.0489	0.0668
wR2 (sämtl. Daten)	0.0720	0.1966
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.705/-0.718 e.Å ⁻³	1.028/-0.818 e.Å ⁻³

Tabelle A.3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C5** und **C6**.

	C5	C6
Strukturkennzeichen	b1781	n1391
Summenformel	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₂ CuN ₃ S	C ₂₄ H ₃₈ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	411.86 g/mol	855.60 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 13.4855(19) b = 8.5936(12), β = 90.303(3) c = 16.202(2)	a = 8.0031(4), α = 93.564(1) b = 9.7538(5), β = 110.014(5) c = 11.3330(6), γ = 108.456(1)
Volumen	1900.34(13) Å ³	773.92(7) Å ³
Z	4	1
Dichte (berechnet)	1.457 Mg/m ³	1.836 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.558 mm ⁻¹	3.528 mm ⁻¹
F(000)	852	420
Kristallgröße	0.30 x 0.22 x 0.16 mm ³	0.38 x 0.35 x 0.28 mm ³
θ -Bereich	1.51 bis 27.88°	1.95 bis 28.08°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	16109	7582
Zahl der unabhängigen Reflexe	4460 [R(int) = 0.0217]	3686 [R(int) = 0.0128]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.7886/0.6522	0.4383/0.3475
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	4460 / 0 / 201	3686 / 0 / 168
Goodness-of-fit für F ²	1.032	1.062
R [I > 2σ(I)]	0.0246	0.0176
wR2 (sämtl. Daten)	0.0668	0.0441
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.380/-0.202 e.Å ⁻³	0.488/-0.303 e.Å ⁻³

Tabelle A.4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C7** und **C8**.

	C7	C8
Strukturkennzeichen	n1389	n1567
Summenformel	C ₂₄ H ₃₄ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂	C ₂₆ H ₄₂ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	851.58 g/mol	883.66 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.9462(6) b = 8.5936(12), β = 109.085(1) c = 16.202(2)	a = 8.2979(10), α = 105.348(2) b = 10.0774(12), β = 102.983(2) c = 10.7387(12), γ = 101.378(2)
Volumen	1900.34(13) Å ³	811.71(16) Å ³
Z	2	1
Dichte (berechnet)	1.912 Mg/m ³	1.808 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.691 mm ⁻¹	3.367 mm ⁻¹
F(000)	852	420
Kristallgröße	0.22 x 0.18 x 0.04 mm ³	0.47 x 0.33 x 0.28 mm ³
θ -Bereich	2.03 bis 28.08°	2.06 bis 27.48°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	14776	6743
Zahl der unabhängigen Reflexe	3588 [R(int) = 0.0424]	3682 [R(int) = 0.0177]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8664/0.4937	0.4524/0.3006
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3588 / 0 / 163	3682 / 0 / 177
Goodness-of-fit für F ²	1.050	1.065
R [I > 2σ(I)]	0.0312	0.0234
wR2 (sämtl. Daten)	0.0693	0.0609
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.788/-0.527 e.Å ⁻³	1.099/-0.763 e.Å ⁻³

Tabelle A.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C9** und **C10**.

	C9	C10
Strukturkennzeichen	n1566	n1485
Summenformel	C ₂₈ H ₄₁ Cu ₂ I ₂ N ₇ S ₂	C ₃₀ H ₄₆ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	920.68 g/mol	935.73 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.924(8), α = 98.573(14) b = 13.348(10), β = 90.109(14) c = 13.484(1), γ = 100.499(14)	a = 9.554(1) b = 14.4611(15), β = 103.658(2) c = 13.4457(14)
Volumen	1736(2) Å ³	1805.1(3) Å ³
Z	2	2
Dichte (berechnet)	1.761 Mg/m ³	1.783 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.153 mm ⁻¹	3.017 mm ⁻¹
F(000)	908	960
Kristallgröße	0.27 x 0.26 x 0.22 mm ³	0.49 x 0.40 x 0.36 mm ³
θ -Bereich	1.53 bis 27.48°	2.22 bis 27.88°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	14861	15704
Zahl der unabhängigen Reflexe	7908 [R(int) = 0.0169]	4331 [R(int) = 0.1748]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.5438/0.4831	0.4097/0.3195
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	7908 / 0 / 375	4331 / 0 / 210
Goodness-of-fit für F ²	1.096	1.256
R [I > 2σ(I)]	0.0222	0.1186
wR2 (sämtl. Daten)	0.0620	0.2758
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.451/-0.533 e.Å ⁻³	2.770/-3.277 e.Å ⁻³

Tabelle A.6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C11** und **C12**.

	C11	C12
Strukturkennzeichen	n1677	n1681
Summenformel	C ₃₄ H ₄₂ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂	C ₃₄ H ₃₈ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	979.74 g/mol	975.70 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2/n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.6839(19) b = 16.008(3), β = 99.642(4) c = 11.008(2)	a = 9.321(8) b = 18.379(15), β = 98.671(17) c = 13.4457(14)
Volumen	1856.0(6) Å ³	1817(3) Å ³
Z	2	2
Dichte (berechnet)	1.753 Mg/m ³	1.783 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.955 mm ⁻¹	3.017 mm ⁻¹
F(000)	968	960
Kristallgröße	0.50 x 0.20 x 0.16 mm ³	0.49 x 0.40 x 0.36 mm ³
θ -Bereich	2.27 bis 27.88°	2.22 bis 27.88°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	15873	15704
Zahl der unabhängigen Reflexe	4420 [R(int) = 0.0223]	4331 [R(int) = 0.1748]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.6493/0.3197	0.4097/0.3195
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	4420 / 0 / 209	4331 / 0 / 210
Goodness-of-fit für F ²	1.048	1.256
R [I > 2σ(I)]	0.0201	0.1186
wR2 (sämtl. Daten)	0.0497	0.2758
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.578/-0.397 e.Å ⁻³	2.770/-3.277 e.Å ⁻³

Tabelle A.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C13** und **C14**.

	C13	C14
Strukturkennzeichen	b1566	n1768
Summenformel	C ₃₄ H ₃₈ Cu ₂ Cl ₂ N ₇ S ₂	C ₃₄ H ₃₈ Br ₂ Cu ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	792.80 g/mol	881.72 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.3819(13), α = 88.839(3) b = 10.0749(14), β = 63.636(2) c = 10.1358(14), γ = 80.259(3)	a = 9.5070(15), α = 82.434(5) b = 10.1607(16), β = 62.609(3) c = 10.310(2), γ = 78.735(3)
Volumen	844.4(2) Å ³	866.2(3) Å ³
Z	1	1
Dichte (berechnet)	1.559 Mg/m ³	1.690 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.577 mm ⁻¹	3.689 mm ⁻¹
F(000)	408	444
Kristallgröße	0.48 x 0.22 x 0.21 mm ³	0.37 x 0.18 x 0.13 mm ³
θ -Bereich	2.05 bis 27.10°	2.05 bis 27.88°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Zahl der gemessenen Reflexe	6993	7670
Zahl der unabhängigen Reflexe	3676 [R(int) = 0.0153]	4100 [R(int) = 0.0237]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.7331/0.5813	0.6456/0.3422
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3676 / 0 / 210	4100 / 0 / 210
Goodness-of-fit für F ²	1.047	1.007
R [I > 2σ(I)]	0.0251	0.0303
wR2 (sämtl. Daten)	0.0693	0.0844
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.373/-0.221 e.Å ⁻³	0.535/-0.363 e.Å ⁻³

Tabelle A.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C15** und **C16**.

	C15	C16
Strukturkennzeichen	n1421	n1388
Summenformel	C ₃₆ H ₄₆ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂	C ₃₆ H ₄₂ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	1007.79 g/mol	1003.76 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 8.5832(4), α = 84.189(1) b = 10.6939(6), β = 73.728(1) c = 11.3763(6), γ = 80.304(1)	a = 22.4182(9) b = 13.4900(6), β = 119.728(1) c = 14.7004(6)
Volumen	986.45(9) Å ³	3860.6(3) Å ³
Z	1	4
Dichte (berechnet)	1.559 Mg/m ³	1.727 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.696 mm ⁻¹	2.854 mm ⁻¹
F(000)	500	1984
Kristallgröße	0.47 x 0.45 x 0.28 mm ³	0.40 x 0.28 x 0.20 mm ³
θ -Bereich	1.87 bis 27.68°	1.84 bis 28.08°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 14	-17 ≤ h ≤ 29, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	8646	19084
Zahl der unabhängigen Reflexe	4554 [R(int) = 0.0145]	4667 [R(int) = 0.0244]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.5097/0.3547	0.6000/0.3957
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	4554 / 0 / 217	4667 / 0 / 217
Goodness-of-fit für F ²	1.088	1.034
R [I > 2σ(I)]	0.0188	0.0227
wR2 (sämtl. Daten)	0.0494	0.0569
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.638/-0.523 e.Å ⁻³	0.708/-0.272 e.Å ⁻³

Tabelle A.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C17** und **C18**.

	C17	C18
Strukturkennzeichen	n1569	n1451
Summenformel	C ₁₈ H ₃₈ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂	C ₃₄ H ₃₈ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	783.54 g/mol	975.70 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 18.6523(12) b = 17.749(2), β = 100.425(3) c = 8.9930(12)	a = 8.417(2), α = 114.406(4) b = 9.665(2), β = 91.769(5) c = 10.958(3), γ = 105.675(5)
Volumen	1358.3(3) Å ³	771.2(3) Å ³
Z	2	1
Dichte (berechnet)	1.916 Mg/m ³	1.808 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.010 mm ⁻¹	3.538 mm ⁻¹
F(000)	768	416
Kristallgröße	0.43 x 0.37 x 0.35 mm ³	0.33 x 0.18 x 0.03 mm ³
θ -Bereich	2.29 bis 27.87°	2.07 bis 27.48°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 23, -11 ≤ l ≤ 11	-10 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen Reflexe	10781	6935
Zahl der unabhängigen Reflexe	3234 [R(int) = 0.0224]	3485 [R(int) = 0.0714]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.3343/0.2775	0.9013/0.3881
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3234 / 0 / 138	3485 / 0 / 154
Goodness-of-fit für F ²	1.112	0.920
R [I > 2σ(I)]	0.0199	0.1004
wR2 (sämtl. Daten)	0.0471	0.3301
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.538/-0.346 e.Å ⁻³	6.215/-2.478 e.Å ⁻³

Tabelle A.10: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C19** und **C20**.

	C19	C20
Strukturkennzeichen	n1516	n1416
Summenformel	C ₅₂ H ₆₂ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂	C ₃₂ H ₇₆ Cu ₄ I ₄ N ₁₂ S ₄
Molmasse	1216.08 g/mol	1519.05 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.6247(12), α = 93.202(3) b = 10.6946(13), β = 108.506(2) c = 13.0014(16), γ = 93.695(2)	a = 21.9905(15) b = 7.2798(5), β = 109.099(1) c = 17.6868(12)
Volumen	1262.3(3) Å ³	2675.6(3) Å ³
Z	1	2
Dichte (berechnet)	1.600 Mg/m ³	1.886 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.190 mm ⁻¹	4.068 mm ⁻¹
F(000)	612	1488
Kristallgröße	0.46 x 0.40 x 0.20 mm ³	0.34 x 0.03 x 0.02 mm ³
θ -Bereich	1.66 bis 23.26°	2.31 bis 28.08°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14	-29 ≤ h ≤ 28, -9 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen Reflexe	7593	25956
Zahl der unabhängigen Reflexe	3607 [R(int) = 0.0166]	6492 [R(int) = 0.0726]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.6686/0.4324	0.9231/0.3384
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3607 / 0 / 289	6492 / 0 / 253
Goodness-of-fit für F ²	1.160	1.044
R [I > 2σ(I)]	0.0193	0.0446
wR2 (sämtl. Daten)	0.0656	0.0824
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.274/-0.324 e.Å ⁻³	0.914/-0.866 e.Å ⁻³

Tabelle A.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C21** und **C22**.

	C21	C22
Strukturkennzeichen	n1412	n1570
Summenformel	C ₁₆ H ₃₄ Cu ₂ I ₂ N ₆ S ₂	C ₉ H ₂₁ CuIN ₃ S
Molmasse	755.49 g/mol	393.79 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.8738(6) b = 7.1809(4), β = 98.657(1) c = 14.0659(7)	a = 13.149(4) b = 7.199(2), β = 93.728(5) c = 14.988(4)
Volumen	1285.51(11) Å ³	1415.7(7) Å ³
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.952 Mg/m ³	1.848 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.233 mm ⁻¹	3.848 mm ⁻¹
F(000)	736	776
Kristallgröße	0.40 x 0.39 x 0.36 mm ³	0.48 x 0.08 x 0.07 mm ³
θ-Bereich	2.00 bis 28.08°	2.00 bis 27.88°
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen Reflexe	12284	11881
Zahl der unabhängigen Reflexe	3107 [R(int) = 0.0227]	3375 [R(int) = 0.0329]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.3110/0.2823	0.7745/0.2596
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3107 / 0 / 128	3375 / 0 / 141
Goodness-of-fit für F ²	1.108	1.084
R [I > 2σ(I)]	0.0199	0.0229
wR2 (sämtl. Daten)	0.0500	0.0555
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.566/-0.642 e.Å ⁻³	0.598/-0.560 e.Å ⁻³

Tabelle A.12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C23** und **C24**.

	C23	C24
Strukturkennzeichen	n1428	n1372
Summenformel	C ₁₈ H ₃₈ Cu ₆ I ₆ N ₆ S ₂	C ₁₇ H ₂₂ CuIN ₄ S
Molmasse	1545.30 g/mol	504.89 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 7.4671(4), α = 88.260(1) b = 10.8704(6), β = 86.739(1) c = 11.3583(7), γ = 79.951(1)	a = 15.6696(8) b = 7.7449(4), β = 106.857(1) c = 16.2910(9)
Volumen	906.15(9) Å ³	1892.12(17) Å ³
Z	1	4
Dichte (berechnet)	2.832 Mg/m ³	1.772 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	8.704 mm ⁻¹	2.902 mm ⁻¹
F(000)	712	1000
Kristallgröße	0.40 x 0.32 x 0.23 mm ³	0.42 x 0.40 x 0.40 mm ³
θ -Bereich	1.80 bis 28.08°	1.59 bis 28.08°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen	8235	17512
Zahl der unabhängigen Reflexe	4330 [R(int) = 0.0182]	4595 [R(int) = 0.0212]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.2394/0.1284	0.3898/0.3753
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	4330 / 0 / 178	4595 / 0 / 218
Goodness-of-fit für F ²	1.011	1.058
R [I > 2σ(I)]	0.0236	0.0192
wR2 (sämtl. Daten)	0.0865	0.0476
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.935/-0.947 e.Å ⁻³	0.511/-0.529 e.Å ⁻³

Tabelle A.13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C25** und **C26**.

	C25	C26
Strukturkennzeichen	n1381	n1396
Summenformel	C ₁₇ H ₂₀ CuIN ₄ S	C ₁₈ H ₂₈ CuIN ₆ S
Molmasse	502.87 g/mol	550.96 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 7.960(2), α = 98.959(6) b = 9.391(3), β = 93.375(6) c = 13.012(4), γ = 107.674(6)	a = 8.0905(4) b = 9.3901(5) c = 28.9632(14)
Volumen	909.5(5) Å ³	2200.35(19) Å ³
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.836 Mg/m ³	1.663 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.019 mm ⁻¹	2.506 mm ⁻¹
F(000)	496	1104
Kristallgröße	0.48 x 0.06 x 0.04 mm ³	0.41 x 0.39 x 0.34 mm ³
θ -Bereich	1.59 bis 27.10°	2.28 bis 28.08°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 38
Zahl der gemessenen	6566	22150
Zahl der unabhängigen Reflexe	3818 [R(int) = 0.0657]	5351 [R(int) = 0.0361]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8888/0.3252	0.4829/0.4265
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3818 / 0 / 217	5351 / 0 / 244
Goodness-of-fit für F ²	1.092	1.060
R [I > 2σ(I)]	0.0588	0.0268
wR2 (sämtl. Daten)	0.1506	0.0598
Restelektronendichte (Max./Min.)	1.099/-0.929 e.Å ⁻³	0.953/-0.330 e.Å ⁻³

Tabelle A.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C27** und **C28**.

	C27	C28
Strukturkennzeichen	n1536	n1523
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ CuIN ₆ S	C ₁₄ H ₂₈ CuIN ₆ S
Molmasse	603.04 g/mol	502.92 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pbca
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.6959(13) b = 18.917(2), β = 109.824(3) c = 13.1979(18)	a = 15.5003(17) b = 15.5789(17) c = 15.8290(18)
Volumen	2512.2(6) Å ³	3822.3(7) Å ³
Z	4	8
Dichte (berechnet)	1.594 Mg/m ³	1.745 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.202 mm ⁻¹	2.875 mm ⁻¹
F(000)	1216	2016
Kristallgröße	0.47 x 0.23 x 0.16 mm ³	0.35 x 0.30 x 0.23 mm ³
θ-Bereich	1.96 bis 27.88°	2.26 bis 23.29°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 24, -15 ≤ l ≤ 17	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
Zahl der gemessenen	20575	20219
Zahl der unabhängigen Reflexe	5978 [R(int) = 0.0295]	2763 [R(int) = 0.0248]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.7195/0.4242	0.5576/0.4327
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	5978 / 0 / 288	2763 / 0 / 212
Goodness-of-fit für F ²	1.054	1.044
R [I > 2σ(I)]	0.0295	0.0188
wR2 (sämtl. Daten)	0.0696	0.0478
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.997/-0.480 e.Å ⁻³	0.344/-0.280 e.Å ⁻³

Tabelle A.15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C29** und **C30**.

	C29	C30
Strukturkennzeichen	n1379	n1375
Summenformel	C ₃₄ H ₄₀ Cu ₄ I ₄ N ₈ S ₂	C ₁₇ H ₂₀ Cu ₂ I ₂ N ₄ S
Molmasse	1386.62 g/mol	693.31 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	Cc	Pbca
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 24.740(3) b = 9.3959(10), β = 94.900(3) c = 17.877(2)	a = 14.6811(9) b = 13.5626(8), β = 108.416(1) c = 11.1700(7)
Volumen	4140.4(8) Å ³	2110.2(2) Å ³
Z	4	4
Dichte (berechnet)	2.224 Mg/m ³	2.182 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.147 mm ⁻¹	5.049 mm ⁻¹
F(000)	2640	1320
Kristallgröße	0.13 x 0.02 x 0.02 mm ³	0.25 x 0.20 x 0.18 mm ³
θ -Bereich	1.65 bis 28.08°	2.92 bis 28.08°
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 32, -12 ≤ k ≤ 12, -22 ≤ l ≤ 23	-19 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 14
Zahl der gemessenen	20603	10343
Zahl der unabhängigen Reflexe	5050 [R(int) = 0.1484]	5007 [R(int) = 0.0244]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9041/0.5543	0.4634/0.3650
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	5050 / 0 / 236	5007 / 2 / 237
Goodness-of-fit für F ²	1.007	1.044
R [I > 2σ(I)]	0.0774	0.0233
wR2 (sämtl. Daten)	0.1611	0.0524
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.971/-0.968 e.Å ⁻³	0.944/-0.397 e.Å ⁻³

Tabelle A.16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C31** und **C32**.

	C31	C32
Strukturkennzeichen	n1337	n1309
Summenformel	C ₅₈ H ₇₈ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₄ P ₂ S ₄	C ₆₂ H ₇₆ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₆ P ₂ S ₄
Molmasse	1516.60 g/mol	1590.65 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	Pbca
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 24.6696(10) b = 10.8327(5), β = 109.520(1) c = 27.3336(11)	a = 13.833(2) b = 15.334(2), β = 99.888(3) c = 16.462(3)
Volumen	6884.8(5) Å ³	3440.1(9) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.463 Mg/m ³	1.536 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.867 mm ⁻¹	0.872 mm ⁻¹
F(000)	3136	1640
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.19 mm ³	0.48 x 0.45 x 0.40 mm ³
θ-Bereich	1.58 bis 28.08°	1.78 bis 27.88°
Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 29, -14 ≤ k ≤ 14, -36 ≤ l ≤ 36	-18 ≤ h ≤ 18, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21
Zahl der gemessenen	34761	33652
Zahl der unabhängigen Reflexe	8369 [R(int) = 0.0810]	8207 [R(int) = 0.0685]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8526/0.8322	0.7217/0.6796
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	8369 / 120 / 423	8207 / 0 / 445
Goodness-of-fit für F ²	1.007	1.044
R [I > 2σ(I)]	0.0584	0.0557
wR2 (sämtl. Daten)	0.1306	0.1311
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.984/-0.755 e.Å ⁻³	0.877/-0.517 e.Å ⁻³

Tabelle A.17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C33** und **C34**.

	C33	C34
Strukturkennzeichen	n1386	n1721
Summenformel	C ₃₇ H ₄₇ Cu ₂ I ₂ N ₁₁ S ₂	C ₂₃ H ₄₃ ClCuN ₇ PO ₄ S
Molmasse	1090.87 g/mol	612.69 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 7.8765(19), α = 114.423(4) b = 13.825(3), β = 91.334(4) c = 16.671(4), γ = 97.718(4)	a = 11.133(2), α = 109.198(3) b = 11.410(2), β = 96.684(3) c = 12.469(2), γ = 98.433(3)
Volumen	1631.6(7) Å ³	1456.4(4) Å ³
Z	2	2
Dichte (berechnet)	1.886 Mg/m ³	1.397 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.356 mm ⁻¹	0.954 mm ⁻¹
F(000)	908	648
Kristallgröße	0.20 x 0.04 x 0.03 mm ³	0.33 x 0.30 x 0.29 mm ³
θ -Bereich	1.64 bis 28.08°	1.76 bis 27.88°
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 22	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 16
Zahl der gemessenen	14013	12779
Zahl der unabhängigen Reflexe	7876 [R(int) = 0.1380]	6884 [R(int) = 0.0216]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9060/0.5534	0.7694/0.7436
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	7876 / 331 / 383	86884 / 0 / 342
Goodness-of-fit für F ²	0.733	1.051
R [I > 2σ(I)]	0.0654	0.0344
wR2 (sämtl. Daten)	0.1148	0.0962
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.876/-0.950 e.Å ⁻³	0.632/-0.296 e.Å ⁻³

Tabelle A.18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C35** und **C36**.

	C35	C36
Strukturkennzeichen	n1717	n1716
Summenformel	C ₄₇ H ₆₃ BCuN ₇ S	C ₂₅ H ₄₆ Cl ₂ CuN ₈ S
Molmasse	832.45 g/mol	625.20 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 11.4705(14) b = 11.3974(13), β = 91.493(3) c = 34.471(4)	a = 9.2418(12), α = 97.289(2) b = 11.6863(14), β = 104.818(2) c = 15.1344(19), γ = 100.585(3)
Volumen	4504.9(9) Å ³	1527.1(3) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.227 Mg/m ³	1.360 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.571 mm ⁻¹	0.988 mm ⁻¹
F(000)	1776	662
Kristallgröße	0.42 x 0.37 x 0.33 mm ³	0.48 x 0.45 x 0.20 mm ³
θ -Bereich	1.86 bis 27.88°	1.42 bis 27.88°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -45 ≤ l ≤ 44	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen	39028	13554
Zahl der unabhängigen Reflexe	10731 [R(int) = 0.0514]	7222 [R(int) = 0.0205]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8338/0.7953	0.8269/0.6486
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	10731 / 0 / 522	7222 / 0 / 344
Goodness-of-fit für F ²	1.021	1.071
R [I > 2σ(I)]	0.0420	0.0339
wR2 (sämtl. Daten)	0.1031	0.0998
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.478/-0.384 e.Å ⁻³	0.841/-0.243 e.Å ⁻³

Tabelle A.19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C37** und **C39**.

	C37	C39
Strukturkennzeichen	n1720	n1560
Summenformel	C ₁₅ H ₂₅ CuI _{1.81} Cl _{0.19} N ₃ S	C ₇₀ H ₁₀₂ Cu ₆ F ₁₂ N ₂₀ P ₂ S ₆
Molmasse	790.33 g/mol	2087.31 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Hexagonal
Raumgruppe	P $\bar{1}$	R $\bar{3}c$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.4185(14), α = 98.059(3) b = 11.8690(18), β = 104.354(3) c = 15.673(2), γ = 101.659(3)	a = 27.5065(18) b = 27.5065(18) c = 20.664(3)
Volumen	1628.6(4) Å ³	13540(2) Å ³
Z	2	6
Dichte (berechnet)	1.612 Mg/m ³	1.608 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.525 mm ⁻¹	1.668 mm ⁻¹
F(000)	791	6420
Kristallgröße	0.30 x 0.19 x 0.09 mm ³	0.49 x 0.30 x 0.29 mm ³
θ -Bereich	1.79 bis 27.88°	1.48 bis 28.29°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 18	-36 ≤ h ≤ 36, -36 ≤ k ≤ 36, -27 ≤ l ≤ 27
Zahl der gemessenen Reflexe	14537	39696
Zahl der unabhängigen Reflexe	7691 [R(int) = 0.0533]	3740 [R(int) = 0.0331]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8046/0.5179	0.6433/0.4953
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	7691 / 0 / 344	3740 / 0 / 212
Goodness-of-fit für F ²	0.929	1.053
R [I > 2σ(I)]	0.0397	0.0398
wR2 (sämtl. Daten)	0.0807	0.1297
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.966/-0.872 e.Å ⁻³	0.793/-0.600 e.Å ⁻³

Tabelle A.20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C40** und **C41**.

	C40	C41
Strukturkennzeichen	n1698	n1682
Summenformel	C ₇₄ H ₉₆ Cu ₆ F ₁₂ N ₂₂ P ₂ S ₆	C ₇₈ H ₁₂₀ Cu ₆ F ₁₂ N ₂₀ O ₁₂ S ₁₀
Molmasse	2157.27 g/mol	2459.78 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.556(3), α = 91.688(5) b = 13.677(3), β = 109.712(5) c = 14.744(3), γ = 112.062(6)	a = 14.1978(19), α = 115.670(4) b = 14.796(2), β = 93.503(4) c = 15.409(2), γ = 111.491(3)
Volumen	2173.4(9) Å ³	2619.7(6) Å ³
Z	1	2
Dichte (berechnet)	1.648 Mg/m ³	1.559 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.705 mm ⁻¹	1.480 mm ⁻¹
F(000)	1102	1266
Kristallgröße	0.34 x 0.31 x 0.24 mm ³	0.20 x 0.18 x 0.01 mm ³
θ -Bereich	1.49 bis 27.88°	1.52 bis 27.88°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20
Zahl der gemessenen	19495	23422
Zahl der unabhängigen Reflexe	10302 [R(int) = 0.1267]	712422 [R(int) = 0.1114]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.6851/0.5949	0.9854/0.7562
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	10302 / 12 / 552	12422 / 10 / 562
Goodness-of-fit für F ²	0.774	0.844
R [I > 2σ(I)]	0.0650	0.0983
wR2 (sämtl. Daten)	0.1842	0.2102
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.964/-0.952 e.Å ⁻³	0.783/-0.598 e.Å ⁻³

Tabelle A.21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C42** und **C43**.

	C42	C43
Strukturkennzeichen	n1650	n1678
Summenformel	C ₈₄ H ₉₂ Cu ₆ F ₆ N ₂₆ O ₆ S ₈	C ₇₀ H ₁₀₂ Cl ₂ Cu ₆ N ₂₀ O ₈ S ₆
Molmasse	2313.56 g/mol	1996.22 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 22.525(4) b = 16.024(3), β = 105.705(4) c = 28.820(4)	a = 14.5387(14) b = 20.680(2), β = 109.080(3) c = 15.0774(16)
Volumen	10014(3) Å ³	4284.2(8) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.535 Mg/m ³	1.547 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.493 mm ⁻¹	1.734 mm ⁻¹
F(000)	4728	2060
Kristallgröße	0.39 x 0.38 x 0.09 mm ³	0.20 x 0.08 x 0.02 mm ³
θ-Bereich	1.47 bis 27.88°	1.69 bis 27.88°
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29, -21 ≤ k ≤ 21, -37 ≤ l ≤ 37	-17 ≤ h ≤ 19, -27 ≤ k ≤ 27, -19 ≤ l ≤ 19
Zahl der gemessenen	43733	38170
Zahl der unabhängigen Reflexe	11918 [R(int) = 0.1427]	10223 [R(int) = 0.1266]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8774/0.5936	0.9661/0.7230
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	11918 / 12 / 551	10223 / 0 / 518
Goodness-of-fit für F ²	1.068	0.729
R [I > 2σ(I)]	0.1114	0.0502
wR2 (sämtl. Daten)	0.2504	0.0757
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.997/-1.006 e.Å ⁻³	0.535/-0.644 e.Å ⁻³

Tabelle A.22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C44** und **C45**.

	C44	C45
Strukturkennzeichen	n1599	n1540
Summenformel	C ₇₀ H ₇₈ Cl ₄ Cu ₈ N ₂₀ O ₆ S ₆	C ₂₂ H ₃₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	2042.00 g/mol	642.64 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 12.873(4), α = 108.194(7) b = 13.554(4), β = 97.602(8) c = 13.828(4), γ = 102.511(8)	a = 21.456(3) b = 6.9394(9), β = 117.037(2) c = 20.219(3)
Volumen	2185.1(12) Å ³	2681.5(6) Å ³
Z	1	2
Dichte (berechnet)	1.552 Mg/m ³	1.592 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.224 mm ⁻¹	1.965 mm ⁻¹
F(000)	1034	1320
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.07 mm ³	0.44 x 0.22 x 0.21 mm ³
θ -Bereich	1.59 bis 27.88°	2.13 bis 27.86°
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	-28 ≤ h ≤ 28, -8 ≤ k ≤ 9, -26 ≤ l ≤ 26
Zahl der gemessenen	18936	11398
Zahl der unabhängigen Reflexe	10294 [R(int) = 0.0943]	3190 [R(int) = 0.0489]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.8599/0.6404	0.6831/0.4785
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	10294 / 0 / 493	3190 / 0 / 154
Goodness-of-fit für F ²	0.957	1.011
R [I > 2σ(I)]	0.0981	0.0342
wR2 (sämtl. Daten)	0.2478	0.0819
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.982/-0.920 e.Å ⁻³	0.884/-0.371 e.Å ⁻³

Tabelle A.23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C46** und **C47**.

	C46	C47
Strukturkennzeichen	n1641	n1554
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ Br ₂ Cu ₂ N ₆ S ₂	C ₃₃ H ₄₈ Cu ₃ N ₉ S ₃
Molmasse	731.56 g/mol	857.60 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 7.0776(19), α = 81.356(6) b = 11.198(3), β = 79.252(6) c = 18.608(5), γ = 73.166(6)	a = 15.103(5) b = 14.823(5), β = 97.992(9) c = 17.267(6)
Volumen	1379.5(6) Å ³	3828(2) Å ³
Z	2	4
Dichte (berechnet)	1.761 Mg/m ³	1.488 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.612 mm ⁻¹	1.852 mm ⁻¹
F(000)	732	1776
Kristallgröße	0.37 x 0.22 x 0.15 mm ³	0.20 x 0.16 x 0.06 mm ³
θ -Bereich	1.91 bis 26.37°	1.36 bis 27.48°
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 9, -23 ≤ l ≤ 23	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Zahl der gemessenen	9721	33427
Zahl der unabhängigen Reflexe	5544 [R(int) = 0.0750]	17134 [R(int) = 0.1821]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.5446/0.2802	0.8970/0.7084
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	5544 / 0 / 315	17134 / 1 / 890
Goodness-of-fit für F ²	1.031	0.854
R [I > 2σ(I)]	0.0599	0.0807
wR2 (sämtl. Daten)	0.1734	0.2016
Restelektronendichte (Max./Min.)	1.400/-0.977 e.Å ⁻³	0.975/-0.614 e.Å ⁻³

Tabelle A.24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C48** und **C49**.

	C48	C49
Strukturkennzeichen	n1535	n1541
Summenformel	C ₃₅ H ₅₁ Cu ₃ IN ₁₀ S ₃	C ₄₆ H ₆₄ Cu ₂ F ₆ N ₁₂ O ₆ S ₆
Molmasse	1025.56 g/mol	1314.53 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Aba2
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.8425(11), α = 73.107(2) b = 12.4833(12), β = 74.855(2) c = 17.1401(16), γ = 87.645(3)	a = 37.270(4) b = 28.138(3) c = 11.7614(14)
Volumen	2141.2(4) Å ³	12334(2) Å ³
Z	2	8
Dichte (berechnet)	1.591 Mg/m ³	1.416 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.382 mm ⁻¹	0.964 mm ⁻¹
F(000)	1038	5440
Kristallgröße	0.43 x 0.21 x 0.02 mm ³	0.43 x 0.22 x 0.04 mm ³
θ -Bereich	1.91 bis 27.88°	1.09 bis 27.88°
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 22	-40 ≤ h ≤ 48, -36 ≤ k ≤ 36, -15 ≤ l ≤ 15
Zahl der gemessenen	17672	48739
Zahl der unabhängigen Reflexe	10127 [R(int) = 0.0703]	14645 [R(int) = 0.0996]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9539/0.4274	0.9625/0.6820
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	10127 / 0 / 481	14645 / 1 / 647
Goodness-of-fit für F ²	0.862	1.009
R [I > 2σ(I)]	0.0485	0.0733
wR2 (sämtl. Daten)	0.0831	0.1447
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.992/-0.706 e.Å ⁻³	0.808/-0.734 e.Å ⁻³

Tabelle A.25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **C50** und **C51**.

	C50	C51
Strukturkennzeichen	n1501	n1718
Summenformel	C ₄₄ H ₆₄ Cu ₈ I ₈ N ₁₂ S ₄	C ₄₈ H ₇₀ Cu ₄ I ₄ N ₁₄ S ₄
Molmasse	2412.83 g/mol	1733.18 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 24.3100(9) b = 14.0671(6), β = 101.285(1) c = 22.6822(9)	a = 24.793(4) b = 14.622(2), β = 119.032(3) c = 19.651(3)
Volumen	7606.7(5) Å ³	6229.0(15) Å ³
Z	4	8
Dichte (berechnet)	2.107 Mg/m ³	1.848 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.584 mm ⁻¹	3.509 mm ⁻¹
F(000)	4528	3392
Kristallgröße	0.37 x 0.22 x 0.07 mm ³	0.31 x 0.20 x 0.19 mm ³
θ -Bereich	1.68 bis 27.88°	1.68 bis 27.87°
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 31, -18 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 29	-32 ≤ h ≤ 32, -19 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 25
Zahl der gemessenen	33366	30837
Zahl der unabhängigen Reflexe	9070 [R(int) = 0.0620]	7419 [R(int) = 0.0821]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.6959/0.4274	0.5553/0.4093
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	9070 / 0 / 343	7419 [R(int) = 0.0821]
Goodness-of-fit für F ²	0.919	0.797
R [I > 2σ(I)]	0.0344	0.0360
wR2 (sämtl. Daten)	0.0728	0.0556
Restelektronendichte (Max./Min.)	1.072/-1.089 e.Å ⁻³	0.718/-0.747 e.Å ⁻³

Tabelle A.26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen (TMG_{ph}S)₂ (**L22-1**) und (DMEG_{ph}S)₂ (**L22-2**).

	L22-1	L22-2
Strukturkennzeichen	n1553	n1621
Summenformel	C ₂₂ H ₃₂ N ₆ S ₂	C ₂₂ H ₂₈ N ₆ S ₂
Molmasse	444.66 g/mol	440.62 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pc
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 10.5736(12) b = 20.291(2), β = 115.589(2) c = 12.1153(14)	a = 8.2794(12) b = 10.1065(14), β = 104.333(3) c = 13.7018(19)
Volumen	2344.3(5) Å ³	1110.8(3) Å ³
Z	4	8
Dichte (berechnet)	1.260 Mg/m ³	1.317 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.248 mm ⁻¹	0.261 mm ⁻¹
F(000)	952	468
Kristallgröße	0.43 x 0.40 x 0.37 mm ³	0.42 x 0.39 x 0.36 mm ³
θ-Bereich	2.01 bis 23.28°	2.02 bis 27.87°
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Zahl der gemessenen	15697	8801
Zahl der unabhängigen Reflexe	3379 [R(int) = 0.0316]	4209 [R(int) = 0.0329]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9138/0.9008	0.9118/0.8981
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	3379 / 0 / 271	4209 / 2 / 276
Goodness-of-fit für F ²	1.036	1.059
R [I > 2σ(I)]	0.0325	0.0347
wR2 (sämtl. Daten)	0.0794	0.0883
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.242/-0.199 e.Å ⁻³	0.353/-0.227 e.Å ⁻³

Tabelle A.27: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindungen $\text{TMG}_{et}\text{SCPh}_3$ (**L10-1**) und **[HL10-1]I**.

	L10-1	[HL10-1]I
Strukturkennzeichen	n1510	n1537
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{IN}_3\text{S}$
Molmasse	417.60 g/mol	545.51 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 11.7059(6) b = 13.8102(7), $\beta = 101.063(1)$ c = 14.2886(7)	a = 8.8909(11), $\alpha = 100.898(2)$ b = 8.9911(11), $\beta = 95.155(2)$ c = 17.206(2), $\gamma = 109.566(2)$
Volumen	2267.0(2) Å ³	1255.1(3) Å ³
Z	4	2
Dichte (berechnet)	1.224 Mg/m ³	1.443 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.160 mm ⁻¹	1.377 mm ⁻¹
F(000)	896	556
Kristallgröße	0.43 x 0.40 x 0.32 mm ³	0.35 x 0.34 x 0.22 mm ³
θ -Bereich	1.77 bis 27.88°	2.44 bis 27.88°
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22
Zahl der gemessenen	19345	11229
Zahl der unabhängigen Reflexe	5380 [R(int) = 0.0609]	5950 [R(int) = 0.0366]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9505/0.9342	0.7516/0.6444
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	5380 / 0 / 271	5950 / 0 / 280
Goodness-of-fit für F ²	1.038	1.053
R [I > 2σ(I)]	0.0486	0.0337
wR2 (sämtl. Daten)	0.1419	0.0875
Restelektronendichte (Max./Min.)	0.430/-0.353 e.Å ⁻³	0.822/-0.600 e.Å ⁻³

Tabelle A.28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung [HL6-1]Cl.

Strukturkennzeichen	n1844
Summenformel	C ₃₁ H _{33.50} ClN _{3.50} S
Molmasse	522.62 g/mol
Meßtemperatur	120(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten [Å]/[°]	a = 9.816(4), α = 76.109(10) b = 15.946(7), β = 82.555(6) c = 18.093(9), γ = 89.876(10)
Volumen	2725(2) Å ³
Z	4
Dichte (berechnet)	1.274 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.243 mm ⁻¹
F(000)	1108
Kristallgröße	0.47 x 0.35 x 0.22 mm ³
θ -Bereich	1.77 bis 27.88°
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23
Zahl der gemessenen	24283
Zahl der unabhängigen Reflexe	12897 [R(int) = 0.0677]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max./Min.)	0.9485/0.8943
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Reflexe/Restraints/Variable	12897 / 0 / 639
Goodness-of-fit für F ²	1.350
R [I > 2σ(I)]	0.1597
wR2 (sämtl. Daten)	0.4215
Restelektronendichte (Max./Min.)	4.499/-0.544 e.Å ⁻³

Publikationsliste

A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis; Systematische Studie zu den Koordinationseigenschaften des Guanidin-Liganden N¹,N²-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)-ethan-1,2-diamin mit den Metallen Mn, Co, Ni, Ag und Cu, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2008**, *634*, 2511-2517.

A. Neuba, E. Akin, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel; C₁₅H₂₄ClN₇O₄ and C₃₀H₄₈Cl₆Fe₂N₁₄O: rare examples of base pairing with protonated pyridine N atom, *Acta Cryst.* **2008**, *C64*, m194-m197.

A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel; Synthese und Strukturen der ersten mehrkernigen Mangan-Guanidin-Komplexe und der ersten Mangan-Komplexe mit mono-protonierten Bis-Guanidinliganden, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2007**, *634*, 771-777.

A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel; 1,1,3,3-Tetramethyl-2-[2-(tritylsulfanyl)ethyl]guanidine, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4683.

A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel; 2',2'-(2,2'-Dithiodiphenylene)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidine), *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4661.

A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel; N,N'-Bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-ylidene)-2,2'-dithiodianiline, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o3476-o3477.

A. Neuba, O. Seewald, U. Flörke, G. Henkel; Di- μ -oxido-bis{[1,3-bis(tetramethylguanidino)propane- κ^2 N,N']}bromidomanganese(III)}, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2099-m2100.

U. Flörke, S. Herres-Pawlis, A. Heuwing, A. Neuba, O. Seewald und G. Henkel; The di-protonated 2,2-(propane-1,3-diyl)bis(1,1,3,3,tetramethylguanidinium) cation: packing and conformational changes, *Acta Cryst.* **2006**, *C62*, m234-m237.

S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel; A Library of Peralkylated Bis-Guanidine Ligands for Use in Biomimetic Coordination Chemistry, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4979-4890.