

Kupferkomplexe mit Schwefel-Stickstoff- Donor-Liganden

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
Alexander Oppermann
aus Boke

Paderborn 2015

Datum der Einreichung: 02.09.2015

Datum der mündlichen Prüfung: 08.10.2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden im Zeitraum von Mai 2012 bis Juli 2015 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

*Für meine Eltern,
für Katharina
und für alle, die mich unterstützt haben*

Ohne Spekulation gibt es keine neue Beobachtung.

-Charles Darwin-

Zusammenfassung

Die biomimetische Chemie von Kupferkomplexen mit gemischten N- und S-Donor-Liganden ist eines der faszinierendsten Forschungsgebiete innerhalb der bioanorganischen Chemie. Es wurden neuartige Kupfer(I)-Thiolat-Komplexe mit zusätzlichen Stickstoff-Donor-Funktionen und der Fähigkeit der Nachbildung des Kupferzentrums von Cu_A synthetisiert.

Im ersten Teil der Ergebnisse werden Liganden mit einem NS-Donorsatz untersucht in Bezug auf die Komplexierung mit Kupfer. Auf dieser Basis war es möglich $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ zu erhalten, dessen $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Kern eine Unterstruktur von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ darstellt.

Der zweite Teil fokussiert sich auf die Charakterisierung von neuen sechs- und siebenkernigen Kupfer(I)-Hetero-Adamantan-Strukturen mit Phenanthrolin-Liganden und terminal gebundenen Chloridatome aus Dichlormethan. Diese Verbindungen besitzen ein analoges Aufbauprinzip, aber haben jeweils leicht unterschiedliche Struktur motive, die sie jeden für sich einzigartig machen. Weiterhin wurde $[\text{Cu}_{10}(p\text{-}t\text{Bu}\text{-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ erhalten, der eine Erweiterung dieser Strukturen ist.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der elektrochemischen Synthese des neuartigen pentanuklearen Komplexanion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ und dem heptanuklearen Komplexkation $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. Die beiden Ionen des Salzes sind eng miteinander verbunden, aufgrund ihres gleichen Aufbauprinzips.

Die beschriebenen Cu(I)-Thiolat-Komplexe sind bemerkenswerte Beispiele für bekannte Struktur motive, die auf neuen Wegen verbunden sind. Diese legen die Vermutung nahe, dass sie auch für die Modellierung von Biomolekülen von Relevanz sind und neue Mosaiksteine zum besseren Verständnis der Cu-Thiolat-Komplexe liefern. Das Hauptaugenmerk bei der Charakterisierung liegt auf der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und wird durch unterstützende DFT-Berechnungen, spektroskopische und elektrochemische Methoden ergänzt.

Abstract

The biomimetic chemistry of copper complexes with mixed N-S ligands is one of the most interesting research fields in bioinorganic chemistry. Novel copper(I) thiolate complexes including additional nitrogen donor functions with the ability to mimic the copper environment of Cu_A, were synthesized.

In the first section of the results ligands with N-S donor sets are investigated regarding complexation with copper. On this basis it was possible to obtain [Cu₃(DMEG_{et}S)₃], in which the {Cu₃S₃} core is a substructure of [Cu₁₁(TMG_{et}S)₆Br₅].

The second part focusses on the characterization of new six and seven nuclear copper(I) hetero adamantane structures with phenanthroline ligands and terminal chloride atoms from dichloromethane. These compounds are built up by an analogous principle but have slightly different structure motifs making them unique, each. Furthermore, [Cu₁₀(*p*-*t*Bu-SBz)₁₀(phen)₃] was isolated and is an extension of the previously described complexes.

The third chapter deals with electrochemical synthesis of a novel compound [Cu₅(*S*tBu)₆] with the discrete pentanuclear complex anion of formula [Cu₅(*S*tBu)₆]⁻ and the discrete heptanuclear complex cation of formula [Cu₇(*S*tBu)₆(bipy)₃]. The ions of the salt are closely related due to their same building principle.

These copper thiolate complexes described here are remarkable examples exhibiting known structure motifs connected in a new fashion. They are supposed to be of relevance to model biomolecules and are tesserae for a better understanding of copper thiolate complexes. The characterization focusses on X-Ray crystallography and is supportively complemented with DFT calculations, spectroscopic and electrochemical methods.

Danksagung

Ich danke an erster Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. G. Henkel für die interessante Themenstellung und intensive Begleitung dieser Arbeit. Dadurch und durch die exzellenten Arbeitsbedingungen hatte ich sehr viel Freude an diesem Thema.

Auch danke ich PD. Dr. H. Egold für die Besprechung der NMR-Spektren und die Übernahme des Korreferats. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine Fragen und half mir die auftretenden Probleme zu lösen. Zudem danke ich ihm für die zahlreichen Diskussionen auch außerhalb des chemischen Alltags.

Weiterhin gilt mein Dank besonders Dr. A. Neuba, der mir durch die umfangreiche Betreuung und die Diskussionen sehr geholfen hat.

Außerdem möchte ich mich vielmals bei Frau K. Stolte für die Messung der NMR- Spektren bedanken. Bei Frau M. Busse bedanke ich mich für die Durchführung der Elementaranalysen und bei Herrn Dr. H. Weber für die massenspektrometrischen Analysen. Mein Dank gilt besonders auch Dr. U. Flörke die Bestimmung der Einkristall-Röntgenstrukturen und das Lösen der Probleme, die damit verbunden waren. Bei Frau A. Harbarth und C. Gloger danke ich für die Messung der IR-Spektren.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Unterstützung und die Hilfestellung bei Problemen des täglichen Laboralltags. Sie waren immer hilfsbereit und für Diskussionen aufgeschlossen. Außerdem möchte ich Allen danken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Nicht vergessen möchte ich auch die von mir betreuten Masteranden R. Dick und C. Wehrhahn, die mich ebenfalls tatkräftig unterstützt haben.

Weiterhin gilt mein Dank auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und im speziellen der FOR 1405 für die finanzielle Unterstützung.

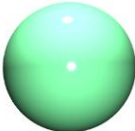
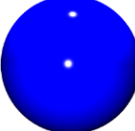




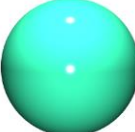

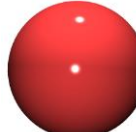
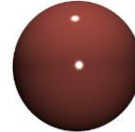

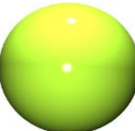


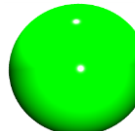
Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich stets unterstützt und an mich geglaubt hat und meiner Freundin Katharina, die mir half auch schwere Zeiten immer mit einem Lächeln zu betrachten.

Abkürzungsverzeichnis

Ax	Axial
bipy	2,2'-Bipyridin
Cys	Cystein
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMEG	Dimethylethylguanidin
DOPA	Dihydroxyphenylalanin
EDDM	Electron Density Difference Map
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
et	Ethylen
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
Fc	Ferrocen
GGA	Generalized gradient approximation
Glu	Glutamin
Gua	Guanidin
His	Histidin
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HONTO	Highest Occupied Natural Transition
IR	Infrarot
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LUNTO	Lowest Unoccupied Natural Transition Orbital
m	Multiplett (NMR)
m	mittlere Intensität (IR)
MeCN	Acetonitril
Met	Methionin
MO	Molecular Orbital (Molekülorbital)
NMR	nuclear magnetic resonance
PCM	Polarized continuum model
ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
ppm	Parts per million
q	quartär
s (IR)	starke Intensität

s (NMR)	Singulett
SB	Schiff-Base
SBz	Benzylmercaptan
Sp	Spitze
SPh	Thiophenol
ss	sehr starke Intensität
sw	sehr schwache Intensität
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TD	Time dependent
THF	Tetrahydrofuran
TMG	Tetramethylguanidin
TMS	Tetramethylsilan
Tyr	Tyrosin
w	wenig Intensität
v	Wellenzahl
ρ	Strukturparameter der Guanidin-Delokalisation

Legende (Farbcode der Atome)

				
Kupfer	Stickstoff	Schwefel	Kohlenstoff	Wasserstoff
				
Phosphor	Nickel	Sauerstoff	Zink	Brom
				
Molybdän	Fluor	Eisen	Iod	Chlor

Komplexverzeichnis

K1	[Cu(TMGe _{et} SCPh ₃)Br]	Kapitel 3.3
K2	[Cu(TMGe _{et} SCPh ₃)Br]	Kapitel 3.3
K3	[Cu ₃ (DMEGe _{et} S) ₃]	Kapitel 3.4
K4	[Cu ₁₁ (TMGe _{et} S) ₆ Br ₅]	Kapitel 3.5
K5	[Cu ₄ (Me ₂ N _{Ph} S) ₄]	Kapitel 3.7
K6	[Cu ₄ (SB ₃) ₄]	Kapitel 3.8
K7	[Cu ₆ (phen ₄ (SPh) ₄ Cl ₂)]	Kapitel 4.2
K8	[Cu ₆ phen ₄ (<i>S</i> tButyl) ₄ Cl ₂]	Kapitel 4.4
K9	[Cu ₃ (phen) ₃ (<i>S</i> tBu) ₄ (CuCl) ₄][Cu(phen) ₂]	Kapitel 4.5
K10	[Cu ₇ (phen ₄ (<i>S</i> tBu) ₄ Cl ₃)]	Kapitel 4.6
K11	[Cu ₄ (phen) ₄ (SBz) ₄ (CuCl) ₃]	Kapitel 4.7
K12	[Cu ₁₀ (<i>p</i> - <i>t</i> Bu-SBz) ₁₀ (phen) ₃]	Kapitel 4.8
K13	[Cu ₅ (<i>S</i> tBu) ₆][Cu ₇ (<i>S</i> tBu) ₆ (bipy) ₃]	Kapitel 5.2

Inhalt

1 Einleitung	1
1.1 Allgemeines.....	1
1.2 Metallatome in biologischen Systemen.....	2
1.3 Kupfer in biologischen Systemen	5
1.3.1 Typ-1 Kupferproteine	6
1.3.2 Typ-2 Kupferproteine	10
1.3.3 Typ-3 Kupferproteine	12
1.4 Nichtklassische Kupferproteine	16
1.4.1 Das Cu _A -Zentrum in der Cytochrom-c-Oxidase	17
1.4.2 Modellkomplexe zu Cu _A – Stand der Forschung	22
1.5 Guanidine	26
1.5.1 Eigenschaften	26
1.5.2 Synthese von Guanidinen.....	30
2 Zielsetzung und Gliederung	33
3 Kupfer-Verbindungen mit S-N-Liganden	34
3.1 Synthetische Aspekte	34
3.2 Komplexsynthese	36
3.3 Einkernige Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidin-Liganden	38
3.4 Der dreikernige-Komplex [Cu ₃ (DMEG _{Et} S) ₃] K3	46
3.4.1 Theoretische Rechnungen, Eigenschaften und Vergleich	49
3.5 Der 11-kernige Cluster-Komplex [Cu ₁₁ (TMG _{Et} S) ₆ Br ₅] K4	56
3.5.1 Vergleich mit der Literatur	63
3.6 Vergleich von (K1), (K3) und der 11-kernigen Verbindung (K4)	65
3.7 Dimethylamino-Komplex und Erweiterung.....	67
3.7.1 Die Dimethylamino-Verbindung (Ligand und Komplex).....	67
3.7.2 Pyrrol-Modifikation	71
3.8 Synthese von Schiff-Base-Komplexen.....	73
3.8.1 Motivation und Liganden	73
3.8.2 Der vierkernige Cu(I)-Schiff-Base-Komplex K6	75
4 Komplexe mit Phenanthrolin-Liganden	79
4.1 Motivation (Cu _A -Modelle)	79
4.2 Die sechskernige Verbindung [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] K7	82
4.3 Herkunft der Chloridquelle und Verhalten an Luft	90
4.4 Der hexanukleare Komplex [Cu ₆ (phen) ₄ (S <i>t</i> Butyl) ₄ Cl ₂] K8	93
4.5 Der Kupfer(I)-Cluster [Cu ₃ (phen) ₃ (S <i>t</i> Bu) ₄ (CuCl) ₄][Cu(phen) ₂] K9	97

4.6 Der siebenkernige Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ K10	103
4.7 Die Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11	106
4.8 Der dekanukleare Kupfer(I)-Cluster-Komplex K12	112
4.9 Einordnung der Cu(I)-Cluster-Komplex-Verbindungen	118
5 Elektrochemische Synthesen	124
5.1 Motivation und Durchführung	124
5.2 Die Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13	128
5.2.1 Das Komplexanion der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$	129
5.2.2 Das Komplexkation der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$	133
5.2.3 Vergleich des Ionenpaars von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13	135
5.2.4 Spektroskopische Eigenschaften und theoretische Betrachtungen	140
6 Zusammenfassung und Ausblick	149
7 Experimenteller Teil.....	155
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken	155
7.2 Spektroskopische und analytische Messmethoden	155
7.3 Ligandensynthesen	157
7.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der <i>Vilsmeier</i> -Salze	157
7.3.2 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(tritylthio)ethyl)Guanidin	158
7.3.3 Synthese von N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(tritylthio)Ethanamin	159
7.3.4 Synthese von 2,2-(2,2-Disulfandiyl-bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-Tetramethylguanidin) 160	
7.3.5 Synthese von 2,2-Disulfandiyl-bis(N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)Ethanamin).....	162
7.3.6 2,2'-Disulfandiyl-bis(N,N-Dimethylanilin)	163
7.3.7 Darstellung von N,N-Dimethyl-2-(tritylthio)Anilin	164
7.3.8 Synthese von 1,2-bis(2-(2,5-Dimethyl-1H-Pyrrol-1-yl)Phenyl)Disulfid.....	165
7.3.9 Synthese von 2-(Methylthio)Benzaldehyd	166
7.3.10 Synthese von 2-(Isopropylthio)Benzaldehyd	167
7.3.11 Synthese von 2-(<i>tert</i> -Butylthio)-Benzaldehyd	168
7.3.12 Synthese von 2,2'-Disulfandiylbis(N-(2-(Methylthio)Benzyliden)Anilin).....	169
7.3.13 Herstellung von N,N'-(Disulfanediylbis(2,1-Phenylen))bis(1-(2-(Isopropylthio)Phenyl)Methanimin)	171
7.3.14 Synthese von N,N'-(Disulfanediylbis(2,1-Phenylen))bis(1-(2-(<i>tert</i> -Butylthio)Phenyl)Methanimin).....	172
7.4 Komplexsynthesen	173
7.4.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ K1	173
7.4.2 Synthese von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{I}]$ K2	173
7.4.3 Synthese von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3	174
7.4.4 Synthese von $[\text{Cu}_{11}((\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6)\text{Br}_5]$ K4	175

7.4.5 Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{NPhS})_4]$ K5	175
7.3.6 Synthese $[\text{Cu}_4\text{SB3}]_4$ K6	176
7.4.7 Herstellung von CuOtBu	177
7.4.8 Darstellung von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ K7	177
7.4.9 Herstellung des Oxidationsproduktes $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$	178
7.4.10 Herstellung des Dechlorierungsproduktes $[\text{Cu}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)$	178
7.4.11 Darstellung von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2](\text{Tf})_2$	179
7.4.12 $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ K8 , $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_4][\text{Cu}(\text{phen})_2]$ K9 und $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ K10	179
7.4.13 Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11	180
7.4.14 Synthese von $[\text{Cu}_{10}(\text{phen})_3(p\text{-tBu-SBz})_{10}]$ K12	180
7.4.15 Synthese von <i>tetrahedro</i> -[Tetrakis{(1-Methylimidazolin-2(3 <i>H</i>)-Thionato)-Kupfer(I)}]....	181
7.4.16 Darstellung von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13	181
8 Anhang	182
9 Abbildungsverzeichnis	193
10 Tabellenverzeichnis	200
11 Literaturverzeichnis	202

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Das Element Kupfer ist heute das drittwichtigste Metall auf unserer Erde nach Eisen und Aluminium. Die besondere Wichtigkeit dieses Übergangsmetalls ist begründet durch seine exzellenten thermischen und elektrischen Eigenschaften.^[1,2] Bereits im Altertum war die Metallurgie des Kupfers wichtig und läutete eine neue technologische Ära ein, die man heute als Kupferzeit (ca. 5000 bis 2200 v. Chr.) bezeichnet.^[3,4] Kupfer diente zur Herstellung von Werkzeugen und Waffen. Nach der Kupferzeit folgte die Bronzezeit von ca. 2200 bis 800 v. Chr.^[4] Diese Kupfer- und Zinn-Legierung kann als neuer technologischer Meilenstein betrachtet werden, da die hergestellten Waffen und Werkzeuge deutlich robuster und härter waren und sich damit viel mehr Möglichkeiten der Bearbeitung von Gegenständen und der Kriegsführung ergaben.^[3,4] Allgemein ist die Kupfergruppe (Kupfer, Silber und Gold) damals und heute auch für Schmuckstücke und als Zahlungsmittel bekannt.^[2,4] Abbildung 1 zeigt die Entwicklung der weltweiten Kupferproduktion von 1900 bis zu den ca. 18 Mio. Tonnen 2013.^[5] Dabei ist jedoch noch nicht der Anteil an recyceltem Kupfer mit eingerechnet, dessen Anteil heute bei mehr als 45% liegt (Stand 2014).^[5]

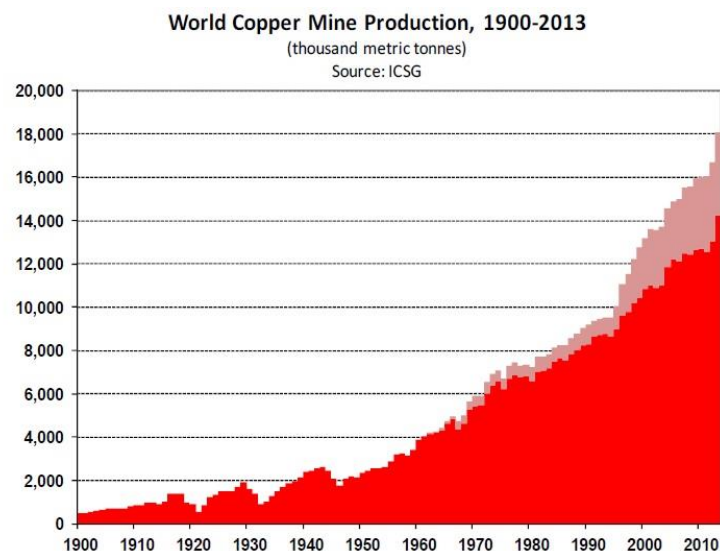


Abbildung 1: Weltweite Kupfer-Minen-Produktion in tausend Tonnen von 1900-2013. Gewinnung aus abgebauten Erzen (tiefrot). Lösungsmittelextraktion und Elektrogewinnung (blassrot).^[5]

Das gewonnene Kupfererz wird dann durch das Röstreaktionsverfahren zu Garkupfer, welches dann durch elektrolytische Raffination gereinigt wird und einen Reinheitsgrad von über 99.9% aufweist. Kupfer wird heutzutage in elektrischen und elektronischen Produkten, im Bauwesen als Leitungen und Kabel, im Maschinenbau oder allgemein in Alltagsgegenständen für den Endverbraucher verwendet.^[1,2,5]

1.2 Metallatome in biologischen Systemen

Die Bioanorganische Chemie ist ein lebhaftes Forschungsgebiet an der Grenzfläche zwischen Anorganischer Chemie und dem Fachgebiet der Biologie.^[6,7] Das Teilgebiet der Bioanorganischen Chemie bildete sich ab den frühen 60er Jahren des letzten Jahrhunderts und explodierte förmlich in Bezug auf Arbeiten auf dem Gebiet ab ca. den 80er Jahren. Seit dieser Zeit sind viele Anstrengungen unternommen worden, die Mechanismen und Funktionen der Metallatome in biologischen Zentren verstehen zu können.^[7,8] Dies ging einher mit vielen technologischen Fortschritten im Bereich der Analytik und der Entwicklung neuer Methoden wie der EPR- und *Mössbauer*-Spektroskopie (für Eisen), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) inklusive XANES und EXAFS oder Magnet-Circular-Dicroismus (MCD) und Resonanz-Raman.^[6,7] Dadurch dass sich Metallatome in den Biopolymeren befinden, ergeben sich einzigartige Möglichkeiten die Struktur und die Aufgaben funktioneller Gruppen und der ganzen Verbindung zu erschließen, denn die Metall-Ionen dienen als Sonde für die oben genannten Spektroskopie-Methoden und lassen Rückschlüsse auf die Umgebung in der jeweiligen *active site* zu.^[6]

Metallatome sind in biologischen Systemen für eine Vielzahl wichtiger Funktionen zuständig. Ungefähr die Hälfte aller bekannten Protein-Kristallstrukturen in der Protein Data Base (PDB)^[9] enthalten Metall-Ionen als Co-Faktoren, die fundamentale Rollen übernehmen im Ladungsausgleich, in der Struktur und in ihrer jeweiligen biologischen Funktion. Die Größe der Proteine reicht von 5000-10⁷ Dalton, wobei die jeweiligen Metallatome nur ca. einen Gewichtsanteil von 0.1% beanspruchen.^[10] Tabelle 1 liefert einen Überblick über die wichtigsten Aufgaben und Funktionen einiger Metallatome in biologischen Systemen.^[8] Speziell die Übergangsmetall-Ionen sind wichtige Bestandteil vieler biologischer Prozesse wie der Bindung von Sauerstoff, der Erkennung von Sauerstoffmangel (Hypoxie) und sind verwickelt in einer Vielzahl von Krankheiten wie zum Beispiel mikrobiellen Infektionen, Krebs oder neurodegenerativen Krankheiten.^[7] Betrachtet man die einzelnen Elemente in der Tabelle,

so sind einige von ihnen potentiell toxisch. Verbindungen mit Cobalt, Chrom und Nickel sind kanzerogen, aber auch Kupfer und Eisen, die für den Sauerstofftransport bzw. –metabolismus und den Elektronentransport^[11] zuständig sind, können toxisch sein, wenn sich durch Katalyse an genau diesen Metallen reaktive (toxische) Sauerstoffspezies (ROS) bilden. Dies kommt vor allem bei den Speicherkrankheiten der jeweiligen Metall-Ionen vor und führt schließlich dazu, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Essentialität und Toxizität der Metalloproteine bildet.^[8]

Tabelle 1: Metallatome und ihre biologische Bedeutung^[8,12,13]

Metall-Ion	Wichtigste essentielle Funktion(en)
Natrium	Membrantransport; osmotisches Gleichgewicht
Kalium	Membrantransport; osmotisches Gleichgewicht
Magnesium	Phosphathaushalt; Struktur von Makromolekülen; DNA-Replikation
Calcium	Signalübertagung; Strukturelle Funktionen z.B. in Knochen
Chrom	Glukosetoleranz
Eisen	Sauerstofftransport und –metabolisierung; Bestandteil von Oxygenasen und Deoxygenasen
Cobalt	Bestandteil von Vitamin B ₁₂
Nickel	Blutbildung; Glukosestoffwechsel; Wasserstoffaktivierung
Kupfer	Elektronentransport; Bestandteil von Oxidasen
Mangan	Photosystem II, Regulatorische Rolle im Gehirn, Superoxid-Dismutase, Co-Faktor für verschiedene Proteine
Zink	Katalytische und/oder strukturelle Funktion in mehreren hundert Enzymen und Proteinen
Wolfram	Dehydrogenasen, CO ₂ -Aktivierung
Vanadium	Stickstofffixierung; Oxidasen

Redoxreaktionen sind von entscheidender Bedeutung für viele biologische Prozesse wie zum Beispiel in der Atmungskette oder im Photosystem I und II, also den beiden Prozessen, die erst Leben in ihrer jetzigen Form ermöglichen. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass redox-aktive Metallatome in diesen Prozessen beteiligt sind und genau diese Eigenschaft macht die Metallatome unentbehrlich als Co-Faktoren. Auch wenn viele Metallatome redoxaktiv sind, so erfolgen Elektronentransferprozesse nur durch eine Handvoll Metalloenzyme. Die wichtigsten Vertreter sind Cupredoxine, Cytochrome oder Eisen-Schwefel-Cluster, die den Großteil der nötigen Potentialbereiche für biologische Prozesse abdecken (siehe Abb. 2).^[14–16]

Die biologisch meist verwendeten Metalle sind jedoch Kupfer, Eisen und Zink, wobei nur Kupfer und Eisen von ihren Eigenschaften, wie den möglichen Oxidationsstufen, passend sind

um Redoxreaktionen zu durchschreiten. Außerdem sind die Redoxpotentiale von Eisen und Kupfer für viele biologische Prozesse ideal, sodass diese Metallatome in vielen Proteinen zu finden sind. Diese sind in der Lage gasförmige Substrate zu binden wie z.B. molekularen Sauerstoff aus der Atmosphäre, um ihn so auf eine zelluläre Ebene zu bringen.^[12,17]

Bevor die Photosynthese entwickelt wurde, war jedoch Eisen in der Oxidationsstufe +2 in Kombination mit Schwefel dominant. Das liegt daran, dass Eisensulfide generell löslicher sind als Kupfersulfide. Dies änderte sich im Laufe der Geschichte, als der Sauerstoffanteil in der Erdatmosphäre durch erste Organismen stieg. Fe(II) wurde zu Fe(III) oxidiert und setzte sich in Form schwerlöslicher Oxide, die nicht mehr bioverfügbar waren, ab. Im Gegensatz dazu sind Kupferoxide generell löslicher, sodass Kupfer praktisch „befreit“ wurde und nun bioverfügbar war. Das ermöglichte den Organismen, Proteine mit Kupferzentren zu entwickeln um damit Chemie zu machen und sich an die neue sauerstoffhaltigere Atmosphäre anzupassen.^[18,19]

Trotzdem gibt es weiterhin Biomoleküle mit Eisen-Schwefel-Zentren, die auch heute noch in vielen Bakterien, Pflanzen und Säugetieren zu finden sind. Vertreter dieser Gattung sind unter anderem die Ferredoxine und die Rubredoxine. Ferredoxine werden charakterisiert aufgrund ihrer prosthetischen Gruppen, also dem Vorhandensein von einem oder zwei [2Fe-2S], [4Fe-4S] oder [3Fe-4S]-Clustern im Biomolekül.^[20,21] Der allgemeine Aufbau besteht aus verzerrten Eisen-Schwefel-Tetraedern, die über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft sind und dadurch unterschiedliche Eisen-Schwefel-Cluster bilden. Damit ergeben sich kurze Metall-Metall-Abstände, die für einen Elektronentransfer günstig sind.^[21]

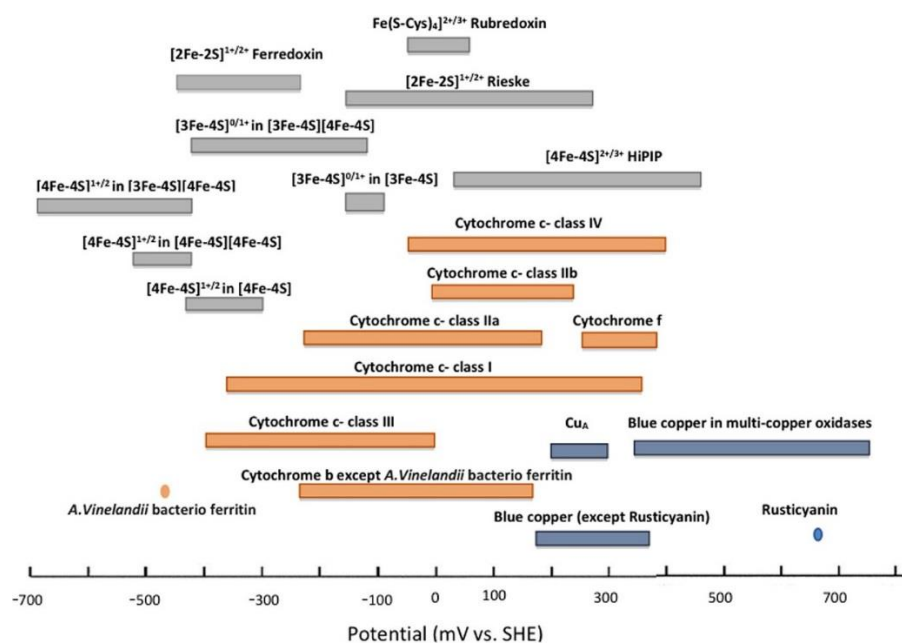


Abbildung 2: Potentialbereich verschiedener Redoxzentren in Elektronentransfer-Prozessen.^[14]

1.3 Kupfer in biologischen Systemen

Das Element Kupfer ist das dritthäufigste Spurenelement mit einer für nahezu alle Organismen einheitlichen Konzentration von ca. 0.5 bis 3 ppm.^[22] Cu(I) hat eine d^{10} -Elektronenkonfiguration wodurch alle d -Orbitale voll besetzt sind.^[1] Cu(II) hat neun Valenz d -Elektronen und daraus resultierend im Grundzustand ein ungepaartes Elektron im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Durch Anwendung eines elektrischen oder magnetischen Feldes kann dieser Zustand beobachtet und auch verändert werden. Dadurch lässt sich der Oxidationszustand des Metall-Ions in Proteinen durch magnetische Suszeptibilität oder hochaufgelöste Methoden wie z.B. EPR bestimmen. Resultierend daraus ergibt sich eine Ladungsdelokalisation über die Liganden des Metallzentrums.^[23] Die genaue Oxidationsstufe ist wichtig, um die ablaufenden Redoxprozesse untersuchen und verstehen zu können.^[10,23,24] Die exakte Charakterisierung dieser Zentren durch eine Vielzahl spektroskopischer oder theoretischer Methoden ist ein zentraler Schritt zum Verständnis der Reaktivität der Kupfer-Enzyme. Die Aufgabe der Kupferzentren in den verschiedensten Metalloproteinen besteht neben der Katalyse von Redoxprozessen auch in dem Transport oder dem Transfer von molekularem Sauerstoff oder aber auch als Elektronenüberträger.^[25-29] Der molekulare Sauerstoff wird aus der Atmosphäre bis auf die molekulare Ebene transportiert, die frei werdende Energie der O-O-Bindung wird gespeichert und für weitere Stoffwechsel-Prozesse verwendet. Durch dieses ausgeklügelte und über Millionen von Jahren optimierte System kann der Sauerstoff bioverfügbar gemacht werden und ist damit nutzbar.^[30] Ein genaueres Verständnis der Umwandlung von Sauerstoff, der Katalyse von Redoxprozessen und der Funktion als Elektronenüberträger liefert Erkenntnisse zur Entwicklung des Lebens und ist von immenser Bedeutung für die gesamte Menschheit.^[25,28,29,31-34] Damit können neue künstliche Metalloenzyme generiert bzw. neue aktive Zentren in bestehende Proteinhüllen implementiert werden, die natürlich auf dem Verständnis von Struktur und Funktion aufbauen müssen um die Eigenschaft der neuen künstlichen aktiven Zentren vorhersagen und beeinflussen zu können.^[35-37] Dies erlaubt die Steuerung einer Vielzahl chemischer Transformationen und damit neue Synthesestrategien für verschiedenste Anwendungen.^[35]

Die Kupferproteine sind somit eine Gruppe der am intensivsten untersuchten Klassen an Metalloproteinen. Allgemein akzeptiert ist die Einteilung in drei klassische Typen und in die

nicht-klassischen Typen von Kupferproteinen. Diese Einordnung erfolgt über die spektroskopischen Eigenschaften und ihre jeweilige Aufgabe.^[37] Tabelle 2 gibt einen Überblick über ausgewählte Kupferproteine und deren Aufgabe.

Tabelle 2: Überblick über Kupferproteine und deren Funktion und ihr Vorkommen^[11,17,28,29,32,38,39–41]

Klassische Kupferproteine	Wichtigste Funktionen und Vorkommen
Typ-1	
Plastocyanin	Elektronenübertragung in Pflanzen und Bakterien
Azurin	Elektronenübertragung in Bakterien
Amicyanin	Elektronenübertragung in Bakterien
Stellacyanin	Elektronenüberträger in Pflanzen (spektroskopische Eigenschaften weichen von denen dieses Typs ab)
Typ-2	
Amin-Oxidase	Oxidative Deaminierung primärer Amine zu Aldehyden in Bakterien, Pflanzen und Säugetieren
Dopamin- β -Monooxygenase	Oxidation von Dopamin in der Niere
Galaktose-Oxidase	Stereospezifische Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden
Cu,Zn-Superoxid-Dismutase	Entgiftungsenzym (Umwandlung von Superoxid in molekularen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in den Mitochondrien)
Typ-3	
Hämocyanin	Sauerstofftransport (Mollusken, Arthropoden)
Tyrosinase	<i>Ortho</i> -Hydroxylierung von Phenolen und Weiteroxidation zu <i>o</i> -Chinonen in der Haut und in Obst
Catechol Oxidase	Oxidation von Diphenolen in Pflanzen
Nicht-klassische Kupferproteine	
Kupfer-Transport-ATPase CUP2-Protein	Regulation, Speicherung und Transport von Kupfer
Cytochrom-c-Oxidase	Elektronenübertragung in der Atmungskette (Cu _A -Zentrum, Cu _B)
N ₂ O-Reduktase	Reduktion von N ₂ O zu N ₂
Ascorbat-Oxidase	Oxidation von Ascorbat zu Dehydroascorbat in Pflanzen

1.3.1 Typ-1 Kupferproteine

Die Typ-1 Kupferproteine oder auch klassisch „blaue“ Kupferproteine genannt, katalysieren eine Vielzahl von Redoxprozessen in zahlreichen Organismen vom Bakterium bis hin zum

Menschen und vermitteln einen weitreichenden, schnellen und zielgerichteten Elektronentransfer z.B. in der Kopplung vom Photosystem I zum Photosystem II.^[24,42,43] Beispiele für klassische Typ-1 Kupferproteine sind Plastocyanin^[42] und Azurin.^[44] Amicyanin^[45] und Stellacyanin^[39] weichen in ihren Eigenschaften und in ihrem Aufbau leicht von den beiden ersteren ab. Daneben gibt es noch „grüne“ Kupferproteine, die man auch zu den Typ-1 Proteinen zählt, die in ihrem Aufbau ähnlich sind, aber unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften besitzen. Ein Vertreter dieser Klasse ist die Nitrit-Reduktase^[46], die mindestens ein Typ-1 und ein Typ-2 aktives Zentrum beinhaltet.^[46,47]

Die erste röntgenkristallographische Aufklärung der Struktur des klassischen „blauen“ Kupferproteins Plastocyanin gelang *Colman und Freeman et. al.* 1978, indem das Protein aus den Blättern der Pappel isoliert und untersucht werden konnte.^[48] Abb. 3 zeigt eine höher aufgelöste Kristallstruktur des Plastocyanins aus den Blättern der Pappel und dessen geometrische und elektronische Struktur.

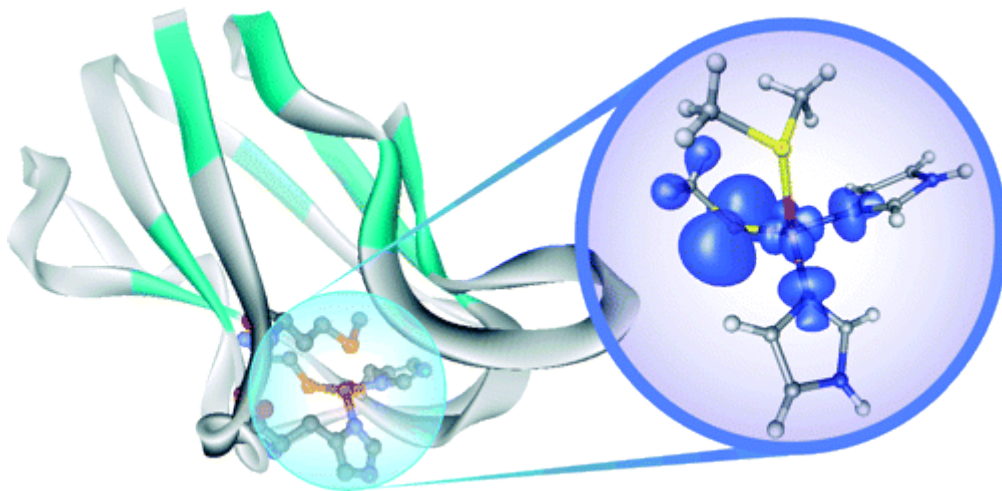


Abbildung 3: Kristallstruktur von Plastocyanin aus der Pappel (PDB Kennung 1PLC^[49]) und Vergrößerung der geometrischen und elektronischen Struktur des aktiven Zentrums.^[10]

Die Typ-1 Kupferzentren besitzen zwei herausstechende spektroskopische Merkmale im Gegensatz zu normalen anorganischen Kupferkomplexen. Einmal sind dies das extrem hohe Redoxpotential im wässrigen Medium und die zweite Eigenschaft ist die intensive Absorption im sichtbaren Bereich, die auch zur blauen Farbe führt.^[37,43,50] Der Übergang besteht aus einer intensiven Thiolat $\pi S(\text{Cys}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ *ligand to metal charge transfer*-Bande (LMCT) bei 600 nm ($\epsilon \approx 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einem höherenergetischen σ -*Charge transfer*-Übergang bei ca. 450 nm (siehe Abb. 4)^[51]. Dies steht im Kontrast zu normalen Kupfer(II)-Komplexen oder grünen Kupferproteinen, bei denen es einen schwachen $p\pi \rightarrow \text{Cu } d_{x^2-y^2}$ LMCT- und einen starken σ -LMCT-Übergang gibt. Eine weitere charakteristische Eigenschaft ist die schwache parallele

^{63,65}Cu-Hyperfeinaufspaltung im EPR und die g-Anisotropie.^[23,24,51] Diese Kopplung ist um den Faktor 2 schwächer als in normalen Cu-Komplexen. Die Gründe für diese speziellen Eigenschaften liegen zum einen in der geometrischen Struktur der *active site* und zum anderen in deren elektronischer Struktur.^[23,24,52,53]

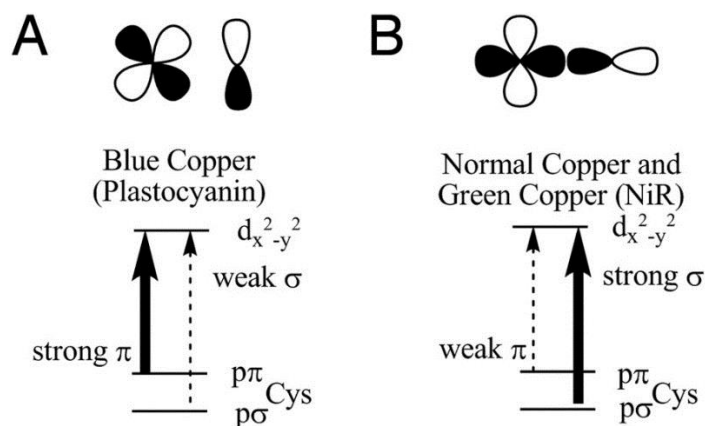


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Ligand p zu Cu $d_{x^2-y^2}$ -Wechselwirkungen in blauen Kupferproteinen (Plastocyanin, π -Grundzustand, A) und in normalen Kupferkomplexen bzw. grünen Kupferproteinen (Nitrit Reduktase, σ -Grundzustand, B)^[51]

Das gesamte Protein bildet eine β -Faltblatt-Struktur, die eine eher feste Struktur ist und damit Reorganisationsenergien der Atome während des Elektronentransfers minimieren kann.^[43] Das aktive Zentrum der Typ-1-Kupferproteine besteht aus einem einkernigen Kupferzentrum mit einer für Cu(II)-Verbindungen ungewöhnlichen Geometrie. Das zentrale Kupferatom wird durch zwei Histidin-Reste im Abstand von ungefähr 2.0 Å und durch eine kurze Cu-S-Bindung von Cystein mit einem Abstand von ca. 2.1 Å koordiniert. Ergänzt wird die verzerrt tetraedrische Anordnung des Metallzentrums durch eine lange Bindung eines weiteren axial gebundenen Liganden (Thioether-Methionin-Bindung am Beispiel von Plastocyanin) mit einem Abstand von 2.8 bis 2.9 Å.^[10,42,48,54] Die lange Thioether-Bindung reduziert die Donor-Akzeptor-Wirkung zum zentralen Kupferatom und führt zu einer Stärkung der Cystein-S-Bindung, die einen hohen Kovalenzanteil besitzt und damit einen effektiven Reaktionsweg für den Elektronentransfer darstellen kann.^[35,55] Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur des aktiven Zentrums von Plastocyanin^[42].

Die Bindungslängen und Geometrien innerhalb eines Proteins sind vergleichbar, unabhängig aus welcher Quelle die Verbindung isoliert wurde. Häufig sind Kupferkomplexe mit einer d^9 -Elektronenkonfiguration aufgrund des *Jahn-Teller*-Effekts quadratisch planar.^[1,2,51] Dieses Konzept einer langen und kurzen Bindung kann eine mögliche Ursache dafür sein, dass das aktive Zentrum keiner oder nur einer geringen *Jahn-Teller*-Verzerrung unterliegt.^[51] Die

Thioether-Bindung zum Methionin scheint essentiell für die besonderen Eigenschaften des Proteins zu sein. Verschiedene Arbeitsgruppen haben Mutanten des aktiven Zentrums herstellen können, indem sie den Methionin-Rest austauschen konnten. Dies resultierte im Verlust der starken Absorptionsbande bei 600 nm und der Hyperfeinkopplung im EPR.^[35,56] Die weitere wichtige Eigenschaft für einen Elektronenüberträger ist das Redoxpotential E^0 . Es ergeben sich unterschiedliche Redoxpotentiale von 100 bis über 700 mV gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE), die vom Protein erreicht werden können.^[14] Plastocyanin besitzt das größte Redoxpotential dieser Klasse, das um ca. 70 mV^[36] gegen NHE größer ist als bei anderen Proteinen dieser Klasse. Durch Modifikation des axialen Liganden konnte das Redoxpotential eines Typ-1-Cu-Zentrums um bis zu 200 mV verändert werden, und es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Hydrophobie des Liganden und dem Redoxpotential gefunden.^[51,57]

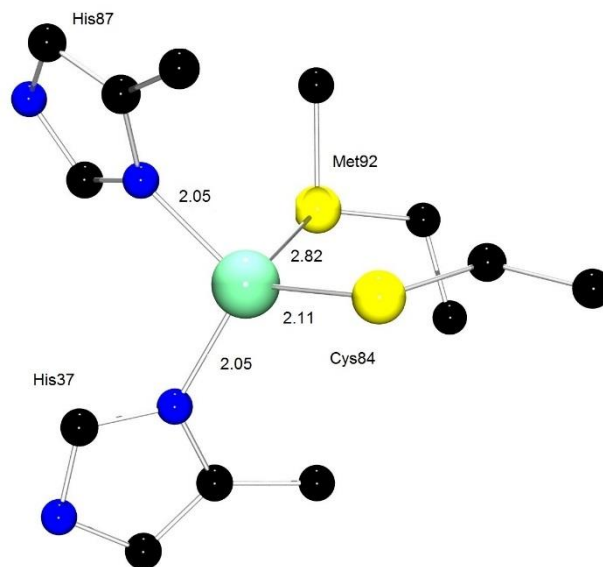


Abbildung 5: Darstellung des aktiven Zentrums des Plastocyanin-Proteins isoliert aus Spinat. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit einer Auflösung von 1.7 Å (Bindungslängen in Å, Darstellung ohne H-Atome, PDB Kennung 1AG6).^[42]

Redoxreaktionen inklusive dem Elektronentransfer sind sehr empfindlich gegenüber Veränderungen und das nicht nur auf Änderungen in der ersten Koordinationssphäre des Metallzentrums, sondern auch auf weitere Wechselwirkungen mit der Proteinhülle oder auf Solvenseffekte und Wasserstoff-Brücken. Eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Untersuchungen wurde unternommen, um den genauen Einfluss bestimmen zu können und damit das Protein zu modifizieren.^[58] Für blaue Kupferproteine ist der Einfluss der *outer-sphere*, also der Proteinhülle, eher elektrostatischer Natur mit kleinen Beiträgen der Kovalenz der Thiolat-Metall-Bindung, die weitere Möglichkeiten bildet, das Redoxpotential zu

tunen.^[24,35] Betonen lässt sich, dass der genaue Elektronentransfer noch nicht vollständig verstanden ist, aber die experimentellen und theoretischen Untersuchungen Mosaikstücke zum weiteren Verständnis liefern. Damit werden neue Möglichkeiten der Optimierung und Veränderung von Proteinen für eine Vielzahl von Anwendungen wie dem Elektronentransfer oder der Katalyse von Reaktionen geliefert.^[35,37,50]

1.3.2 Typ-2 Kupferproteine

Typ-2 Kupferproteine sind ähnlich wie Typ-1, Proteine mit einkernigen Kupferzentren und werden daher aufgrund ihrer verschiedenen spektroskopischen Eigenschaften auch als „nichtblaue“ Kupferproteine bezeichnet. Beispiele für diese Typen-Klasse sind die Galaktose-Oxidase, die Monooxygenasen und die Nitritreduktasen. Die Funktionen umfassen sauerstoff-reduzierende (Oxidasen) und sauerstoffübertragende Aufgaben (Oxygenasen). Abb. 6 zeigt eine schematische Darstellung der Kristallstruktur der Galaktose-Oxidase isoliert aus dem Pilz *Dactylium dendroides* und dessen aktives Zentrum bei pH 4.5.^[59]

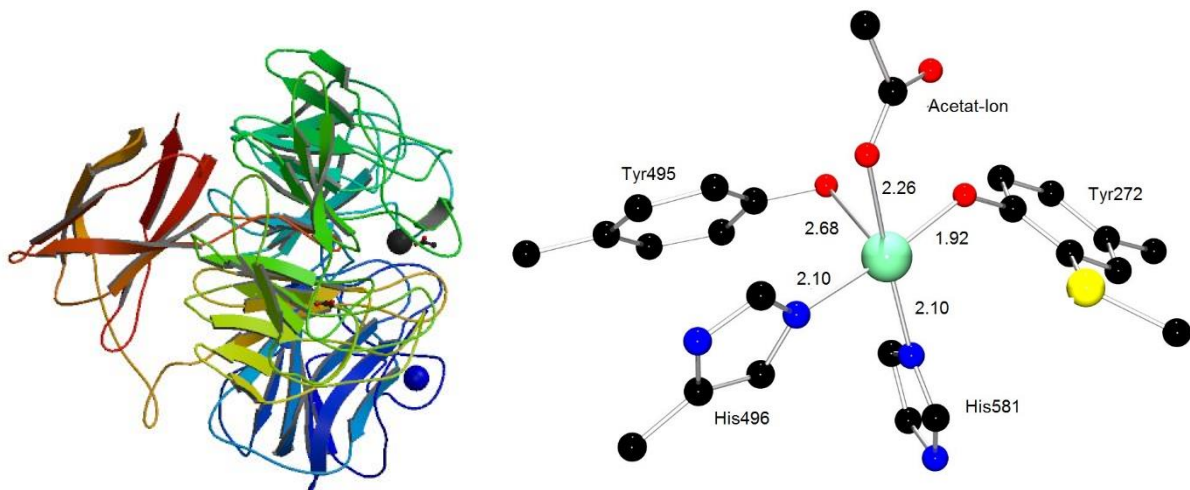


Abbildung 6: Kristallstruktur der Galaktose-Oxidase mit 1.9 Å Auflösung isoliert aus *Dactylium dendroides* (links) und aktives Zentrum des Proteins (rechts, Bindungslängen in Å).^[59]

Die Galaktose-Oxidase katalysiert die Oxidation von primären Alkoholen in einer zwei-Elektronen-Reaktion zum entsprechenden Aldehyd und Wasserstoffperoxid.^[27] Dabei ist die Galaktose-Oxidase streng regioselektiv ungeachtet der Vielzahl der Substrate, die umgesetzt werden können.^[60] Der strukturelle Aufbau des aktiven Zentrums am Beispiel Galaktose-Oxidase besteht aus einem zentralen Cu(II)-Atom, das verzerrt quadratisch pyramidal von den

zwei Aminosäuren Histidin, einem O-Atom des Tyrosins, welches kovalent verbrückt ist mit einem Thioether in *ortho*-Position und einem Acetat-Ion (bei pH 4.5) bzw. einem Wassermolekül (bei pH neutral) in äquatorialer Position umgeben ist. Die Koordination wird ergänzt durch ein weiteres O-Atom eines Tyrosins in axialer Position.^[18,61] Im neutralen pH-Bereich nähert sich die Koordination durch ein Wassermolekül, das dann einen Abstand zum Metallzentrum von 2.8 Å besitzt, anstelle des Acetat-Ions, einer perfekten quadratischen Umgebung an.^[59] Der an Tyrosin gebundene Thioether hat in Untersuchungen gezeigt, dass er deutlichen Einfluss auf die Stabilität, das Redoxpotential und die katalytische Effizienz des Enzyms besitzt.^[60–63] Die aktive Form des Biomoleküls besitzt ein ungewöhnliches freies radikal-gekoppeltes aktives Zentrum. Es werden katalytisch freie Radikale bei der reversiblen Oxidation der Tyrosyl-Seitenkette erzeugt, die die Substrate schließlich oxidieren bzw. Sauerstoff reduzieren.^[61,64] Abbildung 7 zeigt den vorgeschlagenen Mechanismus der Oxidation von Alkoholen durch die Galaktose-Oxidase zu Aldehyden und der Reduktion von Sauerstoff.^[61,62]

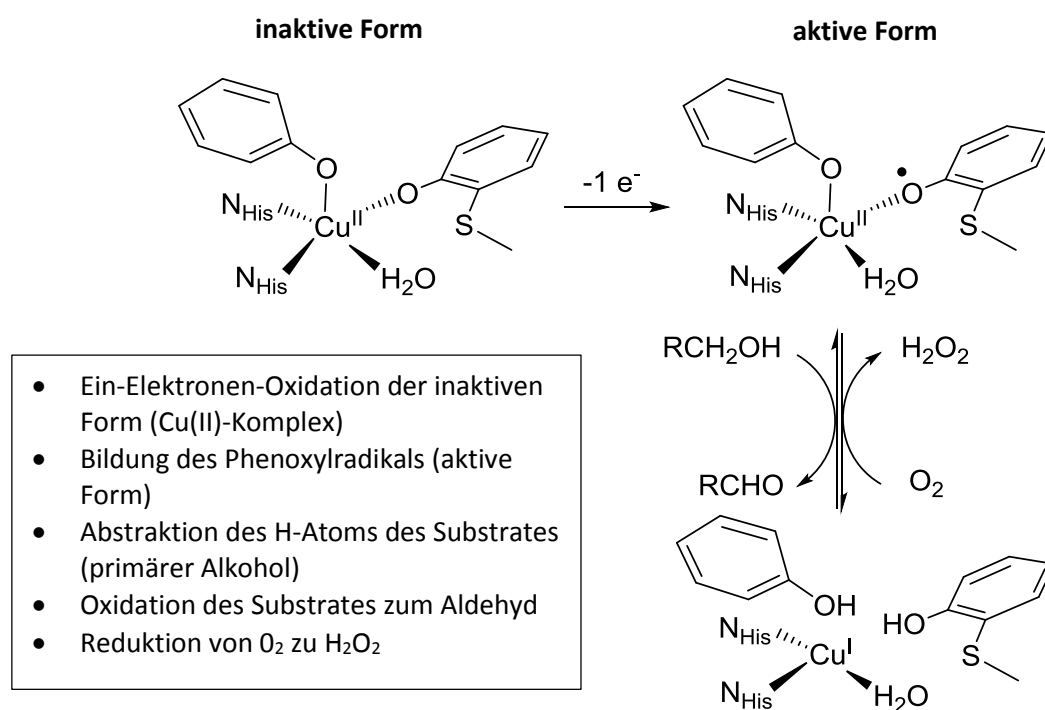


Abbildung 7: Vorgeschlagener Mechanismus und einzelne Schritte der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden durch die Galaktose-Oxidase^[61]

Aus dem katalytisch inaktiven Cu(II)-Zentrum kann durch dessen Ein-Elektronen-Oxidation ein katalytisch aktiver Cu(II)-Phenoxyradikal-Komplex gebildet werden. Das Radikal ist dabei *anti*-ferromagnetisch mit dem einen freien *d*-Elektron gekoppelt und daher EPR inaktiv und

besitzt einen diagnetischen Grundzustand. Diese Radikal-Spezies führt dann zur Abstraktion eines H-Atoms von einem primären Alkohol und zur Oxidation zum Aldehyd unter Reduktion von molekularem Wasserstoff zu Wasserstoffperoxid. Die dritte Stufe ist die reduzierte Form mit einem zentralen d^{10} -Cu-Atom.^[61,62] Während der Katalyse vollziehen das Metallzentrum und der Thioether-modifizierte Tyrosin-Rest jeweils Ein-Elektronen-Reaktionen.^[60]

1.3.3 Typ-3 Kupferproteine

Als dritte Gruppe der klassischen Kupferproteine sind die des Typ-3 zu nennen. Das aktive Zentrum besteht aus einem dinuklearen Kupfer-Kern. Vertreter dieser Klasse sind das Hämocyanin^[32,33,65], die Tyrosinase^[25,32,66] und die Catechol-Oxidase^[40]. Diese Biomoleküle sind für den Sauerstofftransport und die Sauerstoffaktivierung verantwortlich. Ein Sauerstofftransportierendes Molekül ist das Hämocyanin, das in Abb. 8 im Gleichgewicht zwischen seiner Deoxy- und seiner mit Sauerstoff beladenen Oxy-Form dargestellt ist. Es kommt vorrangig in Arthropoden (Gliederfüßlern) und Mollusken (Weichtieren) vor.^[32,67]

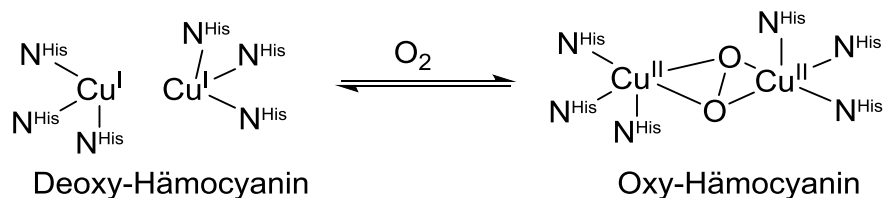


Abbildung 8: Gleichgewicht zwischen der Deoxy- und der Oxy-Form des Hämocyanins.

Die Sauerstoffverwertung ist eine der zentralen Aufgaben dieser Gruppe von Kupferproteinen. Dabei sind vor allem die Tyrosinase und die Catechol-Oxidase zu nennen. In Anwesenheit von molekularem Sauerstoff wird die *ortho*-Hydroxylierung von Tyrosin zu DOPA (Dihydroxyphenylalanin) und dessen weitere Umsetzung zum DOPA-Chinon durch die Tyrosinase katalysiert.^[25,32] Das DOPA-Chinon ist ein wichtiger Präkursor für das Hautpigment Melanin, das verantwortlich ist für Hautflecken oder Muttermale beim Menschen. Melanin ist außerdem ein Breitband-UV-Strahlen Absorber, ein Antioxidans und ein Radikalfänger.^[68] Damit ist dieses Pigment wichtig für die Kosmetikindustrie. Die Tyrosinase ist außerdem in Früchten zu finden und für Reifungs- und Bräunungsvorgänge in Obst und Pilzen verantwortlich.^[67] Mutationen bzw. das Fehlen der Tyrosinase werden für Albinismus verantwortlich gemacht.^[69]

Nachfolgend ist in Abbildung 8 die Einkristall-Röntgenstruktur einer aktiven Tyrosinase aus *Bazillus megaterium* mit einer Auflösung von 2.0 Å gezeigt (links). Das aktive dinukleare Kupfer-Zentrum ist in der Met-Form abgebildet.^[32] Die Struktur konnte 2011 von *Sendovski* und *Kanteev et al.* beschrieben werden und ist die erste und bislang einzige Kristallstruktur einer im Kristall aktiven nicht mutierten Tyrosinase.^[32]

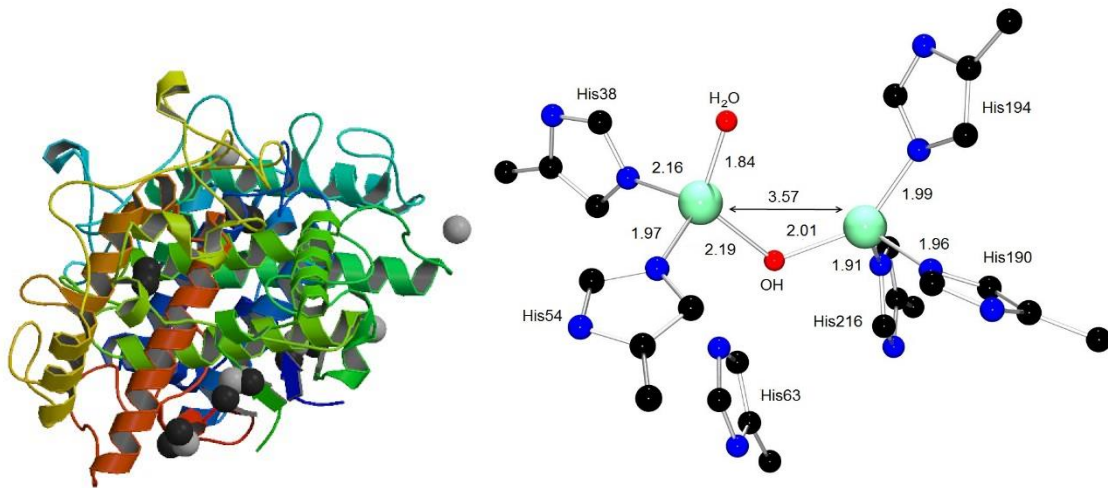


Abbildung 9: Kristallstruktur einer aktiven bakteriellen Tyrosinase aus dem *Bazillus megaterium* mit einer Auflösung von 2.0 Å (links) und aktives Zentrum des Enzyms in der Met-Form (rechts, Abstände in Å).^[32]

Das aktive Zentrum der Tyrosinase ist vergleichbar mit denen anderer Typ-3 Kupferproteine wie zum Beispiel Hämocyanin. An die beiden Kupferzentren sind jeweils mindestens zwei Histidin-Reste in einem Abstand von ca. 2.0 Å gebunden. Die weitere Koordinationsstelle wird durch einen zusätzlichen Histidin-Rest belegt oder aber durch ein Lösungsmittelmolekül wie Wasser. In der abgebildeten Met-Form des aktiven Zentrums (siehe Abbildung 9, rechts) kann ein Wassermolekül auch als verbrückender Ligand zwischen den beiden Kupferatomen fungieren.^[32] Beim Hämocyanin erfolgt die Koordination von jeweils exakt drei Histidin-Liganden pro Kupfer-Atom.^[26,32,67] Abbildung 10 zeigt das aktive Zentrum und die Kristallstruktur der Oxy-Form, in der alle drei Histidin-Reste an die jeweiligen Kupfer-Atome gebunden sind und Sauerstoff in Form eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo-Di-Kupfer(II)-Kerns}$ gebunden ist.^[67,70]

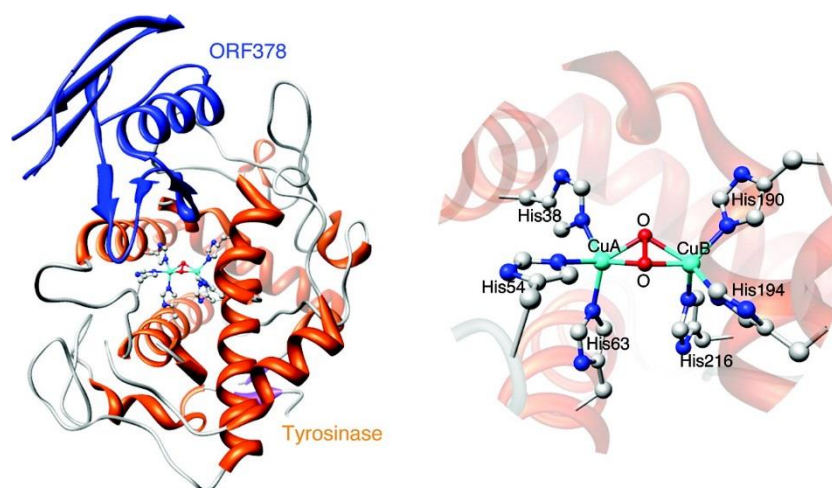


Abbildung 10: Struktur im Kristall (links, ORF378 in blau als Caddie-Protein) und aktives Zentrum der Oxy-Form der Tyrosinase (rechts).^[67,70]

Aufgabe des Proteins ist die Umwandlung von Tyrosin in zwei enzymatischen Schritten zu Melanin. Dafür wird Sauerstoff im aktiven Zentrum gebunden und die Substrate daraufhin an die Kupferzentren gebunden.^[69] Sauerstoff kann in Form eines $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo-Di-Kupfer-Kerns}$ (**P-Kern**) oder **Bis($\mu\text{-oxo}$)-Di-Kupfer-Kerns** (**O-Kern**) gebunden sein. Dadurch ändern sich die formalen Oxidationszahlen am Kupfer und auch deren Spin-Zustände. Abbildung 11 zeigt die beiden Möglichkeiten, wobei beide Formen in einem Gleichgewicht vorliegen.^[66,71,72] Die Frage ist, welche Spezies die Hydroxilierungsreaktionen vollführt und wie das Gleichgewicht die Katalyse beeinflusst.^[26,71,73]

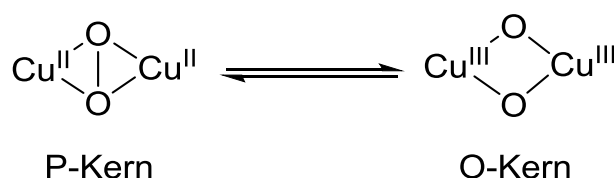


Abbildung 11: Darstellung des ($\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxo}$)-Di-Kupfer-Kerns (**P-Kern**) und des **Bis($\mu\text{-oxo}$)-Di-Kupfer-Kerns** (**O-Kern**).

Die beiden Spezies lassen sich aufgrund ihrer spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften unterscheiden und charakterisieren.^[73]

Das charakteristische Merkmal für den **P-Kern** sind die Charge-Transfer-Übergänge bei ca. 350 und 550 nm im Absorptionsspektrum mit ihrem spezifischen Intensitätsverhältnis. Die Kupfer-Sauerstoff-Einheit ist symmetrisch und planar aufgebaut, wobei der Cu-Cu-Abstand ca. 3.6 Å beträgt. Daraus resultierend ist ein kurzer O-O-Abstand der O_2^{2-} -Einheit mit ca. 1.4 Å. Der Kupfer-Sauerstoff-Abstand beträgt ca. 2.3 Å. Die Kupfer-Atome sind EPR inaktiv aufgrund

Ein möglicher Mechanismus der durch die Tyrosinase katalysierten Oxidation von Monophenolen bzw. *ortho*-Diphenolen ist in Abbildung 12 dargestellt. Der Zyklus beginnt mit der reversiblen Sauerstoffaufnahme der Deoxy-Form **1** zu der Peroxo-Form **2**. Die Katalyse kann nun über zwei unterschiedliche Routen voranschreiten. Der innere Weg ist der Diphenolase-Zyklus und der äußere der Monophenolase-Zyklus. Beim Monophenolase-Zyklus bindet das Monophenol axial an ein Kupferatom und es erfolgt eine trigonal-bipyramidale Umorientierung bezüglich der äquatorialen Ebene, um die *ortho*-Position des Phenols hydroxilieren zu können (Schritt **3**). Durch Protonierung kann das gebildete Diphenol abgespalten werden, wodurch sich die Met-Form **5** bildet, die das gebildete Substrat (Diphenol) jeweils mit der Hydroxy-Funktion an die Kupferzentren binden kann (Form **6**). Dieser Schritt kann übersprungen werden und das *ortho*-Diphenol kann direkt zum entsprechenden *ortho*-Chinon oxidiert werden. Durch Protonierung und Abspaltung von Wasser gelangt man wieder zur Deoxy-Verbindung **1**. Der innere Zyklus beschreibt die Katalyse von *ortho*-Diphenolen. Die gebildete Peroxo-Form **2** kann jedoch direkt ein Diphenol ohne Umorientierung binden (Form **4**), sodass gleich das Diphenol oxidiert werden kann und durch Protonierung und Wasserabspaltung sich das *ortho*-Chinon bildet. Durch diesen Schritte gelangt man zur Met-Form **5**, das wie im Monophenolase-Zyklus (äußerer Zyklus) weiter reagieren kann.^[33,77]

Aufgrund der Wichtigkeit dieser Katalyse-Prozesse und ihrer besonderen Fähigkeiten regio-selektiv hydroxilieren und anschließend oxidieren zu können, wird versucht tyrosinaseartige Komplexe zu synthetisieren, die katalytisch aktiv sind, hohe Umsatzraten bieten und bei Raumtemperatur stabil sind. Bislang gibt es nur eine Handvoll von Verbindungen, die signifikante Aktivität bezüglich der Umsetzung von Substraten zeigen. Ein dinuklearer poly-dendater Imin-Komplex von *Réglie et al.*^[78], ein Benzimidazol-System von *Casella et al.*^[79], mono- und dinukleare Pyridin-Imin-Komplexe von *Tuczek et al.*^[32,77,80] und Kupferkomplexe auf Basis von Bis(pyrazolyl)methan-Liganden von *Herres-Pawlis et al.*^[71,72,74] Letztere zeigen bislang die besten Katalyse-Eigenschaften bei Raumtemperatur verbunden mit einer für diese Systeme guten Turnover-Number (TON) von 15 in ungefähr 30 Minuten und das auch bei schwierigen Substraten wie 8-Hydroxychinolin.^[72]

1.4 Nichtklassische Kupferproteine

Die drei klassischen Typen von Kupferproteinen werden ergänzt durch Proteine, die sich nicht streng diesen Gruppen zuordnen lassen. Sie werden deshalb auch als nichtklassische Typen

bezeichnet.^[16,81] Beispiele für diese Zentren sind das Cu_A -Zentrum z.B. in der Cytochrom-*c*-Oxidase, das nachfolgend intensiver betrachtet wird. Weiterhin gibt es auch das mononukleare Cu_B -Zentrum, das ebenfalls vorhanden ist in der Cytochrom-*c*-Oxidase.^[31] Außerdem existiert in der N_2O -Reduktase das einzigartige tetranukleare Kupferzentrum Cu_Z mit einem zentralen anorganischen sulfidischen Schwefelatom.^[82] Dieses Zentrum kann eine Vielzahl unterschiedlicher Redox- und Spinzustände, die in der Katalyse eine wichtige Rolle spielen, durchlaufen. Jedoch ist das vollständige Verständnis (obwohl viele Fragen schon beantwortet wurden) dieser Vorgänge immer noch eine wissenschaftliche Herausforderung.^[82,83] Daneben existieren artifizielle Type-Zero-Kupfer-Verbindungen, die strukturell vergleichbar sind mit den klassischen Typ-1 und Typ-2-Verbindungen sind, sich jedoch in ihren spektroskopischen Eigenschaften und ihrem Redoxpotential abgrenzen. Ihre Struktur kann als verzerrter Tetraeder beschrieben werden, wobei die nach dem HSAB-Konzept weichen Schwefel-Liganden durch härtere Sauerstoff-Liganden oder Stickstoff-Liganden modifiziert wurden, die ungewöhnlich kurze Bindungsabstände aufweisen.^[84] Dadurch verändern sich die optischen Eigenschaften und das Redoxpotential, was diesen Typ für weitere Anwendungen interessant macht. Daneben sind in Biomolekülen noch eine Vielzahl an Mischtypen für die unterschiedlichsten Aufgaben als Elektronentransferzentren oder zur Aktivierung von Sauerstoff etc. vorhanden.^[25,41]

1.4.1 Das Cu_A -Zentrum in der Cytochrom-*c*-Oxidase

Die Cytochrom-*c*-Oxidase (CcO) ist ein Transmembranprotein und das terminale Enzym der Atmungskette und besteht aus mehreren Untereinheiten.^[85] Zieht man die Kristallstruktur der Verbindung aus Rinderherzmitochondrien heran, so können dies bis zu 13 verschiedene Untereinheiten sein. Darunter fallen zwei aktive Kupferzentren Cu_A und Cu_B , zwei Häm *a*-Gruppen (Fe_A und Fe_{a3}), sowie ein Zink- und ein Magnesium-Ion.^[28,29] Das Protein besitzt aufgrund der Häm-Eisen eine hellgrüne Farbe. Beim Durchlaufen der Redoxvorgänge wechselt es charakteristisch die Farbe und ermöglicht daher genauere spektroskopische Untersuchungen dieser Vorgänge.^[29,31] Die Cytochrom-*c*-Oxidase befindet sich in der inneren Membran der Mitochondrien fast aller Eukaryoten, das heißt auch beim Menschen. Die Aufgabe des Biomoleküls ist die Umwandlung von molekularem Sauerstoff in Wasser, das gekoppelt ist mit dem Pumpen von vier Protonen durch die Membran.^[85] Dabei erfolgt die Umwandlung eines Redoxpotentials in ein Protonenpotential.^[28,31,86]

Das Cu_A -Zentrum befindet sich an der positiven Seite des Proteins in der mitochondrialen Membran und dient als primärer Elektronenakzeptor in der Cytochrom-*c*-Oxidase.^[87] Über den Aufbau dieses aktiven Zentrums gab es lange Zeit Diskussion. 1988 schlossen *Kroneck et al.* aus dem EPR Spektrum, dass es sich um dinukleares gemischtvalentes cupredoxinartiges Kupferzentrum handelt.^[88] Um 1995 ergaben mehrere EXAFS-Messungen^[28,89] der Cytochrom-*c*-Oxidase aus Rinderherzmitochondrien weitere Aufschlüsse über die Struktur. Daraus resultierend schlussfolgerten *Henkel et al.* in ihren Arbeiten, dass es zwei Kupferzentren gibt, die durch Schwefel-Liganden verbrückt sind. Noch im gleichen Jahr folgten zwei Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, die endgültig die Struktur bestätigten. Zum einen konnte aus dem Bakterium *Parococcus denitrificans*^[29] und zum anderen aus den Mitochondrien von Rinderherzen^[31] die Struktur aufgeklärt werden. Abbildung 13 zeigt die Struktur im Kristall aus Rinderherzmitochondrien und rechts daneben das Cu_A -Zentrum in der oxidierten gemischtvalenten Form.^[31]

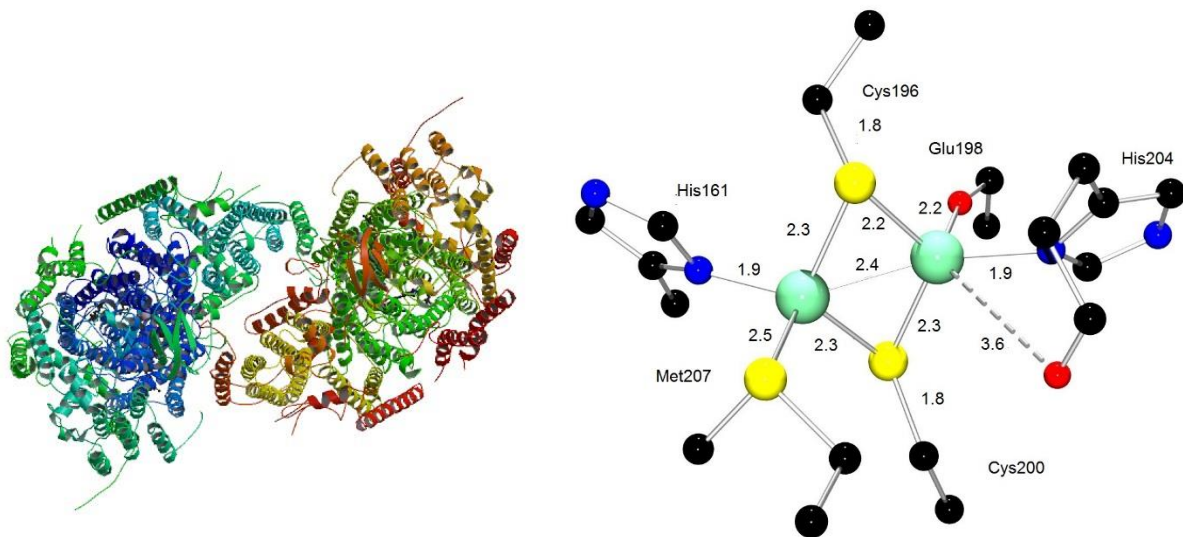


Abbildung 13: Kristallstruktur der Cytochrom-*c*-Oxidase (links) und aktives Di-Kupfer-Zentrum der Verbindung, isoliert aus Rinderherz-Mitochondrien mit einer Auflösung von 2.8 Å (rechts, Abstände in Å).^[31]

Im oxidierten Zustand ist das Cu_A -Zentrum ein vollständig delocalisiertes (Klasse 3) gemischtvalentes Zentrum, wobei die beiden Kupferatome die Ladung +1.5 tragen (formal Cu(II) und Cu(I)). In der reduzierten Form beträgt die Oxidationsstufe der beiden Kupferatome +1. Eine höher oxidierte Form, also ein Cu(II)-Cu(II)-Zustand konnte bislang noch nicht beobachtet werden.^[90,91] Die Kupferatome werden von insgesamt sechs Liganden (3 pro Atom) verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei diese aus jeweils einem Histidin pro Kupfer, den zwei verbrückenden Cysteinen und entweder einem Glutamin oder Methionin bestehen. Damit ist das Cu_A -Zentrum asymmetrisch aufgebaut. Der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ - „rautenförmige Kern“ ist nahezu planar und bietet einen sehr geringen Cu-Cu-Abstand von 2.4 bis 2.6 Å.^[28,29,85,92] Der Schwefel-

Schwefel-Abstand beträgt ca. 3.8 Å.^[31] Diese Geometrie besitzt Ähnlichkeit zu den [2Fe-2S]-Eisen-Schwefel-Zentren (Ferrodoxinen).^[93] Dabei sind die Eisenatome und der anorganische Schwefel durch Kupfer bzw. den verbrückenden Cystein-Schwefel ersetzt worden. Es bestand lange Zweifel ob es eine direkte Cu-Cu-Bindung gibt,^[94] jedoch gilt diese heutzutage als gesichert. Die direkte Bindung wurde durch EXAFS-Messungen^[28,89] und durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen^[31,85] hauptsächlich aufgrund des extrem geringen Abstandes vermutet und anschließend bestätigt sowie durch Resonanz-Raman-Messungen^[95] (beobachtete Cu-Cu-Dehnungsfrequenz) und theoretische Rechnungen^[41,92,96,97] bekräftigt.

Das Cu_A-Zentrum zeigt sehr unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften, wie die intensive violette Farbe und steht damit im Gegensatz zu den blauen Typ-1-Kupferproteine, die ebenfalls Elektronentransfer-Zentren sind.^[98] Das UV-Vis-Spektrum von Cu_A ist in der vollständigen nativen Cytochrom-*c*-Oxidase hauptsächlich durch die Häm-Gruppen maskiert. Durch Untersuchungen von Fragmenten^[99] und von biosynthetischen Modellen wie Cu_A-Mutanten^[100] können vier signifikante Banden diesem aktiven Zentrum zugeordnet werden: Zwei intensive Banden bei 480 und 530 nm, wobei diese S(Cys) → Cu Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet werden und zwar genauer der höher energetische einem S(*p_x*) → Cu ψ*(HOMO) und der andere dem S(*p_y*) → Cu ψ*(HOMO) Übergang aufgrund der größeren Überlappung des *p_x*-Orbitals. Die breite Bande bei ca. 760 bis 800 nm stammt von ψ → ψ* Cu-Cu-Intervallenz-Übergängen, die assoziiert sind mit der vollständigen Delokalisation der Elektronen innerhalb des [Cu₂S₂]-Gerüsts. Die Bande ist breit, weil sie mit einigen *d-d*-Übergängen des Kupfers überlappt. Die Absorption bei ungefähr 350 nm entspricht zwei N(His) → Kupfer-Übergängen, da die beiden Histidine nicht äquivalent sind. Die Schwefel-Kupfer-CT-Übergänge sind aufgrund der hohen kovalenten Natur der Cu-S(Cys)-Bindung deutlich rotverschoben, verglichen mit ähnlichen anorganischen Gegenstücken.^[23,97,101,102] Abbildung 14 zeigt das UV-Vis-Spektrum und das EPR-Spektrum der Verbindung verglichen mit blauen Kupferproteinen und einem Cu_A-Mutant in Azurin.^[98]

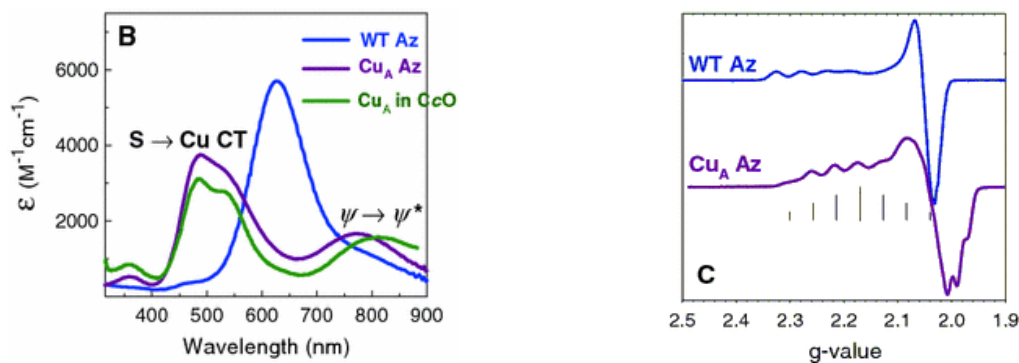


Abbildung 14: UV-Vis-Spektrum (links) von Cu_A in der Cytochrom-*c*-Oxidase (grüne Linie), dem Cu_A -Mutant in Azurin (violette Linie) und dem natürlichen Azurin (blaue Linie) als Vergleich. EPR Spektrum (rechts) des Cu_A -Mutanten in Azurin (violette Linie) und dem Azurin (blaue Linie) als Vergleich.^[98]

Das EPR-Spektrum des Cu_A -Zentrums zeigt eine Sieben-Linien-Hyperfein-Struktur (siehe Abb.14 rechts) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:3:4:3:2:1. Dies lässt sich nur durch ein einzelnes vollständig über zwei Kupferatome delokalisiertes Elektron erklären ($I=3/2$, $n=2$). Durch die EPR-Spektren wurde bereits lange Zeit vor der Kristallstrukturanalyse auf ein dinukleares Zentrum geschlossen.^[103] Dies war auch möglich basierend auf den Ergebnissen von *Kroneck* und *Zumft* zur N_2O -Reduktase.^[104] Das besondere EPR-Muster ist zu einem aussagekräftigen Indikator für den gemischtvalenten Zustand des Cu_A -Zentrums geworden.

Kupfer(II)-Ionen besitzen normalerweise Elektronen mit einer hohen Relaxationszeit. Das magnetische Moment dieser Elektronen wechselwirkt mit den umgebenden Protonen und führt zu paramagnetisch verschobenen breiten 1H -NMR Signalen, die wenig aussagekräftig sind. Faszinierend am Cu_A -Zentrum ist, dass es eine sehr geringe Relaxationszeit besitzt und daher scharfe paramagnetisch verschobene 1H -NMR-Resonanzen beobachtet und interpretiert werden können.^[98,105] Vorteil dieser Methode ist, dass sie bei biologisch relevanten Temperaturen (Raumtemperatur) und in Lösung durchgeführt werden kann und nicht wie andere spektroskopische Methoden (EPR, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse,...) bei tiefen Temperaturen. Der Grund für diese kurze Relaxationszeit liegt an der Präsenz von energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen. Die berechnete Energie-Potential-Kurve des angeregten Zustandes für den Cu_A -Grundzustand ($Cu_A \sigma_u^*$) ist flach und liegt in einem thermischen Gleichgewicht mit einem π_u -Zustand mit einem verlängerten Cu-Cu-Abstand von ca. 2.9 Å.^[41,55,92,96-98] Die Reorganisationsenergie ist relativ gering und der π_u -Zustand lässt nicht nur durch erhöhte Temperatur stärker besetzen, sondern auch durch Modifikation oder durch Mutationen in der Proteinmatrix um das Cu_A -Zentrum herum, wodurch sich neue Elektronentransferwege ergeben können.^[106] Die hohe Kovalenz der Cu-S-Bindung konnte durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an den K- und L-Kanten des Kupfers bzw. des Schwefels bestimmt werden.

Ungefähr 46% der Kovalenz des höchstbesetzten Orbitals (HOMO) stammen aus den zwei Cysteinat-Schwefelatomen und weitere 44% aus den Kupferatomen selbst. Übrig bleiben ca. 10% von den Histidin-Liganden. Das zeigt, dass das HOMO einen vorherrschenden Cu-S-Charakter besitzt.^[101,107] Wie auch bei den blauen Kupferproteinen ist eine hohe Kovalenz wichtig für einen schnellen Elektronentransfer und das Redoxpotential an sich. Das Redoxpotential reicht von 216 mV bis 297 mV für das Redoxpaar $\text{Cu}(+1.5)\text{Cu}(+1.5) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{I})$ und ist damit in einem relativ kleinen Bereich verglichen mit anderen biologisch aktiven Zentren wie z.B. Typ-1.^[91] Dieses Potential kann durch Veränderungen am axialen Liganden modifiziert werden mit nur geringen Veränderungen an den übrigen Eigenschaften des aktiven Zentrums.^[108] Die Änderungen am Redoxpotential sind dadurch nicht so groß wie bei blauen Kupferproteinen.^[109] Cu_A -Zentren wurden bislang nur in terminaler Position des Elektronentransfers gefunden und müssen demnach nicht eine große Bandbreite verschiedener Potentialbereiche für unterschiedlichste Redoxpartner abdecken, um ihre biologische Funktion zu erfüllen. Durch Mutationen des Histidin-Liganden wurde festgestellt, dass diese nicht essentiell für die Stabilität des Cu_2S_2 -Kerns sind, jedoch ein Ligand in dieser Position erforderlich ist.^[110]

Modelle des Zentrums gaben Hinweise darauf, dass die Orbitale des Cystein-Liganden intensiv mit den Kupferorbitalen mischen, worauf auch die starke Delokalisation des Zentrums begründet ist und sich dadurch Elektronenaustausch-Wege abzeichnen, die mit hoher Effizienz genutzt werden.^[41,96,101] Basierend auf der höher aufgelösten Kristallstrukturanalyse^[85] gibt es zunächst drei mögliche Wege, wie die Elektronen vom Cu_A -Zentrum zum *low-spin* Häm *a* übertragen werden können (siehe Abbildung 15).^[41] Pfad 1 (blau) führt über 14 kovalente Bindungen und zwei H-Brücken. Im Pfad 2 (grün) sind insgesamt 17 kovalente Bindungen beteiligt inklusive einer kurzen H-Brückenbindung mit ca. 1.8 Å und einem Sprung des Elektrons über ca. 1.9 Å durch den Raum. Dieser Weg ist zwar länger (langsamer), wird aber durch die hohe Kovalenz der Cu-S-Bindung aktiviert und ist damit mit dem ersten Pfad konkurrenzfähig.^[41,111] Der dritte Pfad (rot) führt über 24 kovalente Bindungen und zwei H-Brücken. Die Elektronentransferrate wurde ca. 270 mal größer berechnet^[41] als die des ersten Pfades, womit dieser Weg wahrscheinlich keinen hohen Anteil am Elektronentransfer besitzt. Damit gibt es prinzipiell nur zwei mögliche Pfade auf denen das Elektron zum Häm *a* transferiert werden kann.^[86,87] Von da an werden die Elektronen zum Häm *a*₃ und dann zum Cu_B -Zentrum transportiert.^[41,86,87,96]

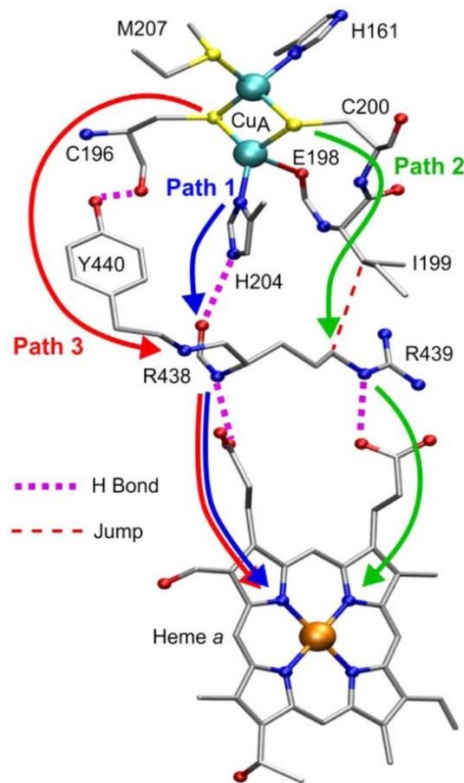


Abbildung 15: Drei verschiedene mögliche Elektronentransfer-Wege vom Cu_A-Zentrum zum Häm *a*.^[41]

Diese ganzen spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften verdeutlichen den speziellen Charakter dieses Zentrums und heben die besondere Bedeutung innerhalb biologischer Systeme hervor.

1.4.2 Modellkomplexe zu Cu_A – Stand der Forschung

Um die elektrochemischen Eigenschaften und die Katalysefähigkeit des Cu_A-Zentrums besser verstehen zu können, wurden und werden zahlreiche Versuche unternommen, Modellkomplexe zu synthetisieren. Eine gute Modellverbindung zeichnet sich durch einen kurzen Cu-Cu-Abstand von 2.4 bis 2.6 Å mit verbrückenden Thiolaten, einem gemischtvalenten vollständig delokalisiertem [Cu₂S₂]-Kern und einem reversibel oxidier- bzw. reduzierbaren Redoxpaar, aus. Darüber hinaus sollten auch die spektroskopischen Eigenschaften (UV-Vis, EPR, ...) vergleichbar sein mit dem natürlichen Zielmolekül.^[98]

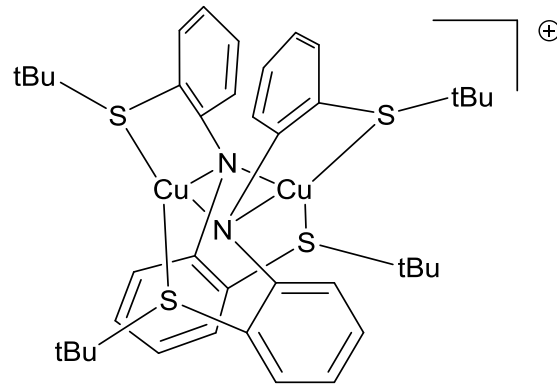


Abbildung 16: Gemischtvalenter Diamant-Kern-Kupferkomplex zur Modellierung des Cu_A -Zentrums $\{[(2\text{-tert-Butylsulfanylphenyl)amido}][\text{Cu}]_2\}^+$.^[112]

Es gibt eine Reihe gemischtvalenter zweikerniger Kupfer-Komplexe in der Literatur. Viele davon besitzen vergleichbare strukturelle oder elektronische Eigenschaften im Hinblick auf das biologische Vorbild. Ein Beispiel ist das Amido-N-verbrückte dinukleare Komplexkation $\{[(2\text{-tert-Butylsulfanylphenyl)amido}][\text{Cu}]_2\}^+$ (Abb. 16).^[112] Das Komplexkation ist gemischtvalent und hat einen kurzen Cu-Cu-Abstand von 2.47 \AA , es krankt aber am unterschiedlichen Donorsatz, wie der fehlenden Verbrückung über Thiolatschwefelatome, sodass keine klassische Sieben-Linien-Hyperfein-Aufspaltung im EPR zu beobachten ist.^[112] Eine hohe synthetische Herausforderung ist es, Thiolat verbrückte Kupferzentren herzustellen, da Thiolate die Tendenz haben in Gegenwart von Cu(II)-Ionen Disulfid-Brücken auszubilden.^[113]

Ein weiteres Beispiel ist der sechskernige Komplex $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{1+/2+/3+}$ aus unserem Arbeitskreis (siehe Abbildung 17). Er besitzt drei $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -rautenförmige Kerne, die miteinander verknüpft sind. Außerdem existiert der Komplex in einem gemischtvalenten Zustand. Für sich genommen ist jeder $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Kern mit einem Cu-Cu-Abstand von ca. 2.6 \AA ein Modell für das Cu_A -Zentrum. Auch die Redoxpotentiale befinden sich in einem biologisch relevanten Bereich. Das Modell besitzt aber insgesamt eine falsche Nuklearität und beispielsweise keine Hyper-Fein-Aufspaltung im EPR-Spektrum.^[114]

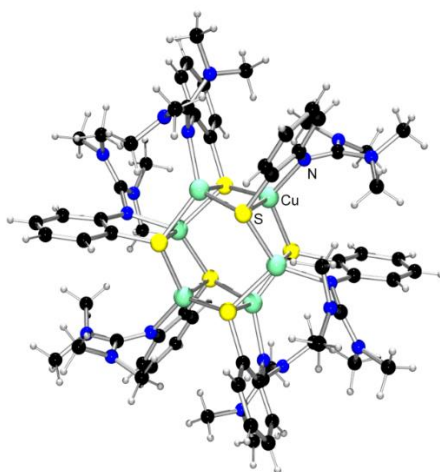


Abbildung 17: Sechskerniger Kupferkomplex von *Henkel et al.* $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{1+/2+/3+}$ mit drei $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Einheiten.^[114]

Der beste gemischtvalente Modellkomplex war lange Zeit die von *Tolman et al.* hergestellte Verbindung $[\text{Cu}_2(\text{iPrdacoS})_2]^{+}$ ^[115] (Abb. 18A). Im EPR-Spektrum sind sieben Hyper-Fein-Linien, wie im Vorbild Cu_A zu sehen und auch im Absorptionsspektrum sind einige entsprechende Banden zu finden. Der Cu-Cu-Abstand ist jedoch in der oxidierten Form mit 2.93 Å deutlich zu lang, sodass nicht von einer Bindung gesprochen werden kann. Dadurch sind entsprechende Banden im UV-Vis deutlich rotverschoben und passen nicht mehr zum biologischen Vorbild. Der Redoxprozess $\text{Cu}(+1.5)\text{Cu}(+1.5) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{I})$ ist ebenfalls nicht reversibel und ist daher für die Katalyse ungeeignet.^[101,115,116]

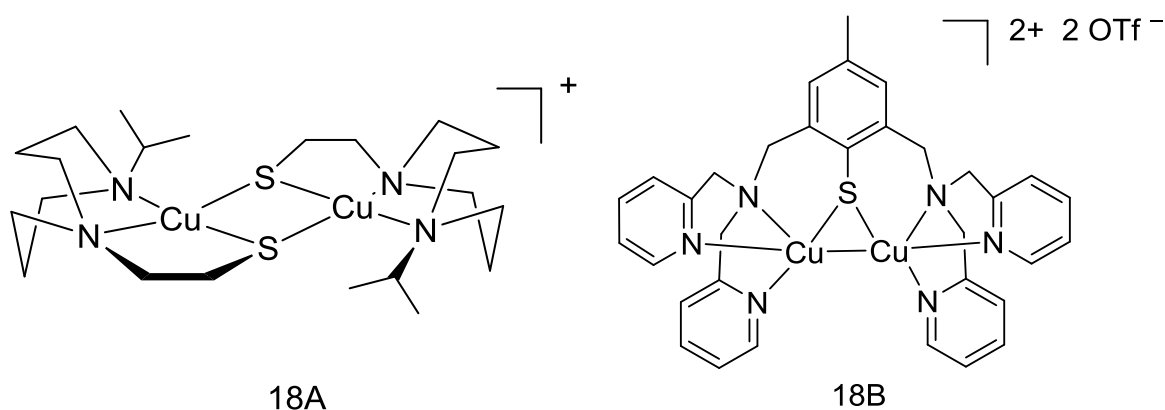


Abbildung 18: Der Modellkomplex $[\text{Cu}_2(\text{iPrdacoS})_2]^{+}$ für das Cu_A -Zentrum von *Tolman* (18A) und der Modellkomplex von *Torelli* (18B).

Abbildung 18B zeigt den 2010 von der Arbeitsgruppe *Torelli* synthetisierten gemischtvalenten Komplex. Dieser besitzt einen Cu-Cu-Abstand von 2.57 Å und liegt somit in der Nähe von Cu_A . Diese Verbindung ist reversibel oxidierbar und weist ähnliche spektroskopische Eigenschaften auf. Durch das Fehlen der zweiten Thiolatbrücke ergibt sich keine Sieben-Linien-Hyper-Feinaufspaltung im EPR und die Delokalisierung erfolgt nur über eine Thiolat-Einheit. Der

Komplex wurde mit dem Ziel der Modellierung des Cu_Z -Zentrums hergestellt, eignet sich aber auch teilweise als Modell-Verbindung für Cu_A .^[117]

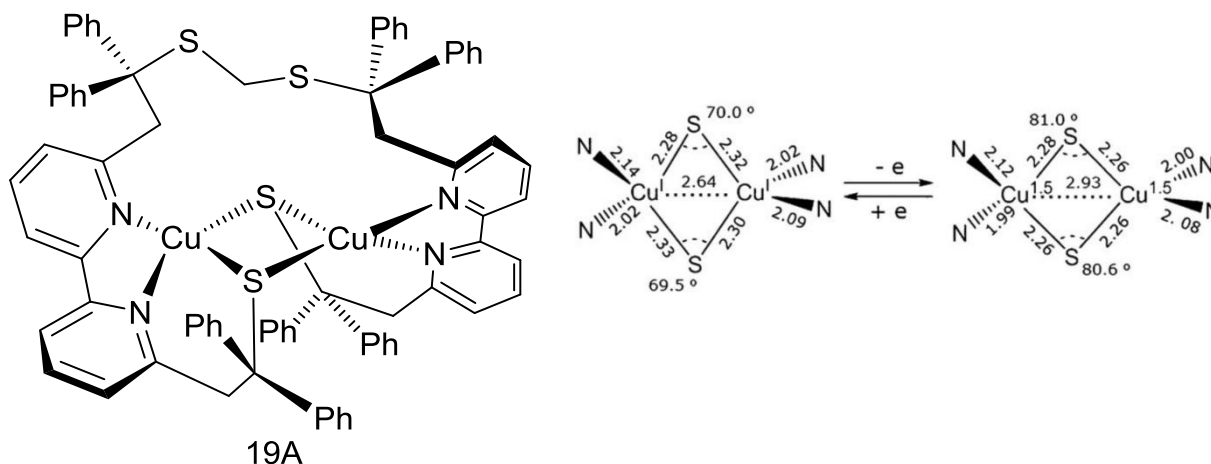


Abbildung 19: Der Modellkomplex für das Cu_A -Zentrum von *Duboc* (links) und Abbildung der Bindungslängen und Winkel^[90] der beiden Oxidationsstufen der Verbindung (rechts).

Der im Moment beste Modellkomplex (Abb. 19 A) für das Cu_A -Zentrum stammt von *Duboc et al.* aus dem Jahre 2011 und ist der erste Modellkomplex, der vollständig in den beiden Oxidationsstufen $\text{Cu}(+1.5)\text{Cu}(+1.5)$ und $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{I})$ charakterisiert wurde (Abb. 19 rechts). Das EPR-Spektrum in Abbildung 20B weist die für Cu_A charakteristische Sieben-Linien-Hyperfein-Aufspaltung auf und zeigt so den gemischtvalenten Klasse III Charakter dieses Zentrums und unterstreicht damit die vollständige Delokalisation innerhalb der $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Einheit. Die Banden im Absorptionsspektrum sind, bis auf die Bande im nahen IR, vergleichbar mit denen des Cu_A -Zentrums. Abbildung 20A zeigt einen Vergleich der UV-Spektren zwischen dem *Tolman*-Komplex, dem *Duboc*-Komplex und dem Cu_A -Zentrum aus *P. stutzeri*. Der Kupfer-Kupfer-Abstand ist in der reduzierten Form $\text{Cu}(\text{I})\text{Cu}(\text{I})$ mit 2.63 Å in der Nähe der Cu-Cu-Bindungslänge im gemischtvalenten Zustand des Cu_A -Zentrums. Durch Oxidation in den gemischtvalenten Zustand $(\text{Cu}+1.5)\text{Cu}(+1.5)$ weitet sich die Cu-Cu-Bindung des Modellkomplexes auf 2.93 Å auf. Dieser Abstand lässt nicht mehr auf eine direkte Cu-Cu-Bindung schließen.^[90] Damit ist dieser Modellkomplex ebenfalls nicht perfekt, sodass weitere Synthesearbeit nötig ist.

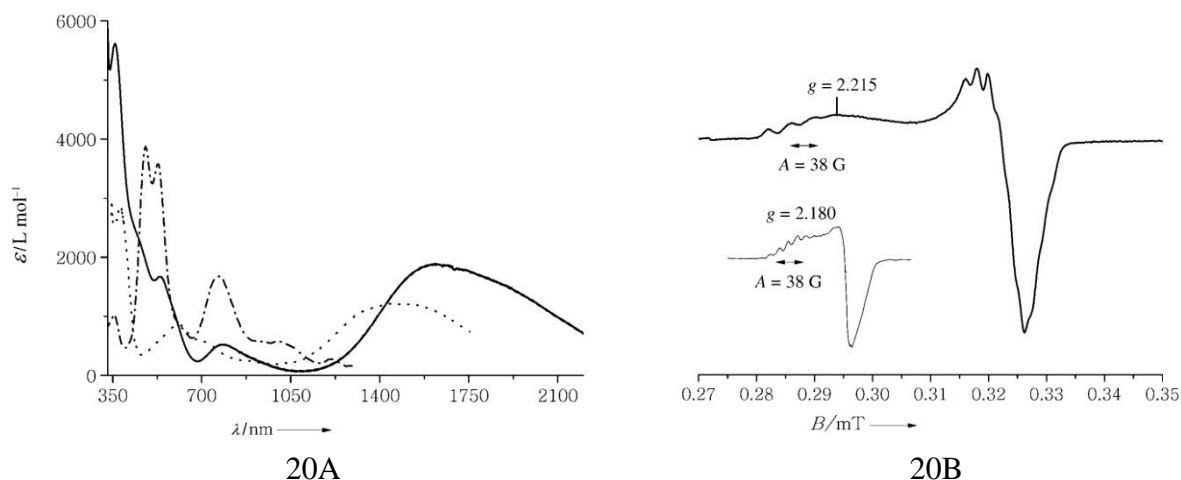


Abbildung 20: Vergleich der Absorptionsspektren (19A) des Modellkomplexes von *Duboc* (–) mit der Modellverbindung von *Tolman* (···) und des Cu_A-Zentrums aus der Cytochrom-c-Oxidase aus *B. subtilis* (· – ·). EPR-Spektrum (19B) der Verbindung von *Duboc* aufgenommen in CH₂Cl₂ bei 5 K mit eingefügtem Spektrum des Cu_A-Zentrums der N₂O-Reduktase aus *P. stutzeri*.^[90]

1.5 Guanidine

1.5.1 Eigenschaften

Guanidine sind eine bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannte Substanzklasse.^[118] Die Synthese der „Mutterverbindung“ gelang 1848 *Adolph Strecker* durch oxidativen Abbau von dem Naturstoff Guanin^[118,119]. Auch wenn die Herstellung des einfachsten Guanidins bereits vor ca. 150 Jahren gelang, konnte die exakte Struktur erst im Jahre 2009 durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.^[120] Es befinden sich zwei symmetrie-unabhängige Y-artige Moleküle in der Elementarzelle, die durch ein Netzwerk von acht unterschiedlichen Wasserstoff-Brückenbindungen miteinander verwoben sind und eine faszinierende Struktur bieten. Dieses Netzwerk von Wasserstoff-Brückenbindungen wurde ebenfalls durch verschiedene quantenmechanische Methoden untersucht, um die verschiedenen stabilisierenden und destabilisierenden Beiträge innerhalb des Gerüsts zu bestimmen.^[121] 2013 gelang es *Sawinski* und *Meven* außerdem die genaue Position der Wasserstoffatome durch Einkristall-Neutronenbeugung zu bestimmen.^[122] Diese experimentellen Ergebnisse bestätigten die Berechnungen. Es wurden verschiedene starke H-Brücken von 6.8 kJ/mol (Amino-H bzw. Amino-N als Donor und Akzeptor) bis hin zu 33.8 kJ/mol (Amino-H als Donor und Imino-N als Akzeptor) gefunden.^[121]

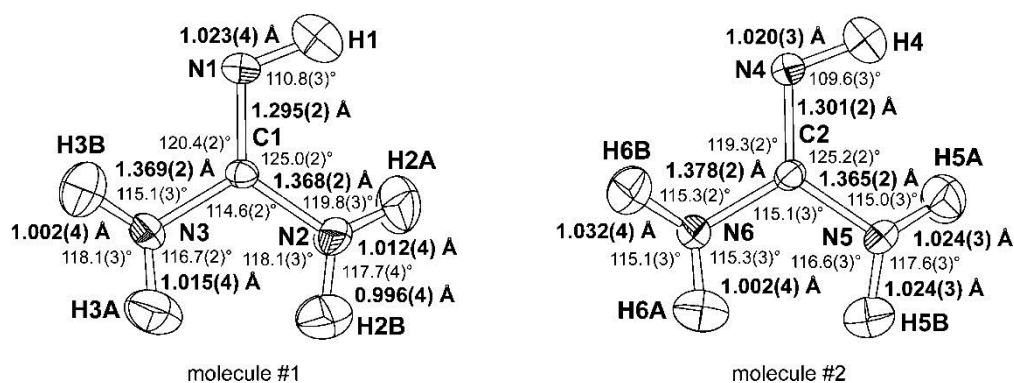


Abbildung 21: ORTEP-Zeichnungen der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle des Guanidins bei 100 K. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. ^[122]

Die besondere Struktureinheit der Guanidine ist in vielen Naturstoffen wie z.B. Kreatin oder Kreatinin zu finden. ^[123] Das Kreatinin, ein Abbauprodukt, das über den Urin ausgeschieden wird, ist vor allem in der Medizin von größerer Bedeutung beim *Kreatinin-Clearance-Test*. Es dient zur Bestimmung der glomerulären Filtrationsrate, einem Maß für die Beurteilung der Nierenfunktion. ^[124] Die Guanidin-Funktion ist außerdem Bestandteil der natürlichen Aminosäure Arginin und deshalb von essentieller Bedeutung für höhere Lebewesen. ^[125] Die Erforschung des Zusammenhangs zwischen Arginin und NO resultierte 1998 in den Nobelpreis für Medizin für *Furchgott, Murad* und *Ignarro*. ^[126] Man vermutet außerdem Guanidine und andere stickstoffhaltige Verbindungen in den organischen Aerosolen des Saturnmondes Titan und zwar genauer in der Tholin-Atmosphäre, einer rot-braunen organischen Masse oberhalb der Eisschicht des Mondes. Diese Masse bezeichnet man auch als „Urschlamm des Lebens“ im Universum. ^[127] Allgemein sind Guanidine ein wichtiger Bestandteil in Pharmazeutika ^[128] wie zum Beispiel Metformin ^[129] (ein Bisguanidin, zur Behandlung von Diabetes Typ-2), in organischen Synthesen ^[130], in Naturstoffen ^[128] und als nukleophile Katalysatoren ^[130,131] für verschiedene Anwendungsgebiete.

Die Komplexchemie der Guanidine war lange Zeit von geringer Bedeutung, betrachtet man das Alter dieser Substanzklasse. Neuerdings wird den Guanidinen jedoch deutlich mehr Aufmerksamkeit geschenkt, was sich in der Anzahl der Arbeiten mit diesen Verbindungen zeigt. ^[132,133] Ein Grund dafür könnte sein, dass Guanidine im wässrigen Medium Guanidinium-Kationen bilden. Dies führt zu einer geringeren Lewis-Basizität und schlägt sich in der Fähigkeit nieder Metallatome zu koordinieren. Ursache ist die Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs an der intramolekularen π -Bindung innerhalb der Guanidinium-Einheit. ^[133] Die allgemein extrem hohe Basizität der Guanidine und Guanidin-Derivate liegt in der Resonanzstabilisierung des Guanidinium-Kations (siehe Abbildung 22). ^[134]

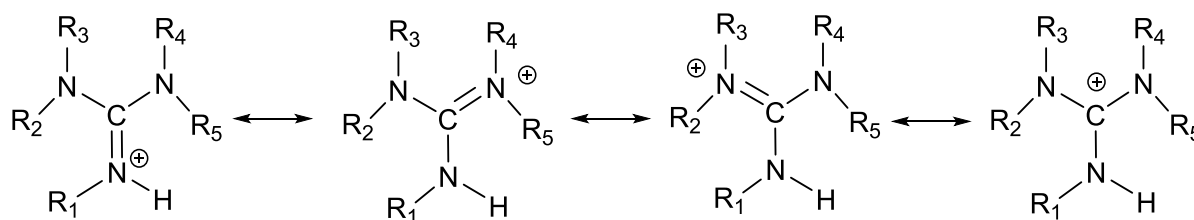


Abbildung 22: Stabilisierung des Guanidinium-Kations durch Resonanzstrukturen.^[134]

Das zentrale Strukturmerkmal dieser Familie von Liganden ist die CN_3 -Einheit mit dem zentralen sp^2 -hybridisierten Guanidin-Kohlenstoff-Atom. Sie können sowohl als σ -Donoren als auch als π -Donoren und π^* -Akzeptoren fungieren, was sie für Übergangsmetall-Komplexe besonders relevant macht.^[135,136] Diese besondere Eigenschaft wird auch als Y-Konjugation bezeichnet und ist hauptsächlich durch die Mesomerie begründet und begünstigt.^[137] Jedoch ergibt sich Wechselspiel der π -Wechselwirkungen innerhalb der Guanidin-Einheit und der sterischen Repulsion. Abbildung 23 zeigt schematisch diese Konkurrenz. Der idealen elektronischen Konjugation würde entsprechen, dass alle N-Atome der Guanidin-Einheit sich in einer Ebene befinden und dadurch die Überlappung der π -Orbitale und somit auch die konstruktiven Wechselwirkungen maximal sind. Aufgrund der sterischen Repulsion ist dies jedoch nicht möglich, sodass sich die N-Atome aus der Ebene drehen.^[138]

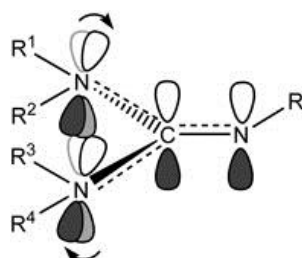


Abbildung 23: Konkurrenz der π -Wechselwirkungen und der sterischen Repulsion innerhalb der Guanidin-Einheit. Pfeile verdeutlichen die Änderung von der optimalen Konjugation.^[138]

Befindet sich die Guanidin-Einheit in einer aliphatischen Umgebung, so agiert sie als sehr starker und vielseitiger Donor. Ist die Umgebung jedoch aromatisch, so verhält sich die Imin-Funktion der CN_3 -Einheit ebenfalls als guter Ligand, jedoch sind Eigenschaften eher einer klassischen Stickstoff-Donor-Funktion ähnlich, ohne die typischen Charakteristika der Guanidin-Einheit, wie ihre hohe Basenstärke.^[136] Dies zeigt die gute Modifizierbarkeit der Guanidineinheit auf die jeweiligen Bedürfnisse des Metallatoms.^[119] Betrachtet man die Komplexchemie dieser Verbindungsklasse im Allgemeinen, so lässt sich feststellen, dass Guanidine verschiedene Metallatome in unterschiedlichen Oxidationsstufen koordinieren können.^[139] Entsprechende Guanidin-Zinkkomplexe zeigen hohe Aktivität in Bezug auf die Polymerisation von Lactid.^[140] Vielversprechend sind auch Guanidin-Chinolin-Hybrid-

Liganden zum Beispiel für die Stabilisierung eines entatischen Zustandes.^[141–143] Weiterhin werden auch Bisguanidin- oder Guanidin-Pyridin-Cu-Komplexe in der ATRP zur radikalischen Polymerisation verwendet.^[144,145] Betrachtet man die verschiedenen Übergangsmetall-Komplexe, so lässt sich feststellen, dass Guanidine die Metall-Atome in unterschiedlichsten Geometrien stabilisieren können. Von einer linearen^[132,133], trigonal planaren^[132,133] über eine tetraedrische^[146] und quadratisch-planare^[132,133] bis hin zu einer trigonal-bipyramidalen^[147] Koordination ist nahezu alles möglich, was auch wiederum ihre Vielseitigkeit verdeutlicht.^[148,149]

Untersuchungen durch *ab initio* oder Dichtefunktional-Theorie des Guanidins und des Guanidinium-Kations zeigen, dass das Guanidin eine schwach absorbierende Spezies im optischen Spektrum mit Übergängen hauptsächlich zum *Rydberg*-Zustand und einem Valenz $n-\pi_4$ -Zustand ist. Die Protonierung der Guanidin-Einheit ändert das Spektrum vollständig: So entfernt sich der *Rydberg*-Zustand energetisch und es ergeben sich starke Übergänge aus dem Grundzustand in angeregte π -Zustände bei ca. 160 nm.^[150]

Betrachtet man diese Verbindungsklasse im Hinblick auf die biomimetische Nachbildung von klassischen und nicht-klassischen Kupferproteine, so entspricht die hohe Basenstärke der N_{Imin} -Funktion der Komplexierungseigenschaft und demzufolge dem Leitmotiv der δ -Imin-Donorfunktion des Histidins in den Proteinen.^[135] Das macht sie auch interessant für die Herstellung von Kupferkomplexen zur Sauerstoffaktivierung zum Beispiel als Modellverbindung der Tyrosinase.^[151]

Modifiziert man die Guanidine mit Thioether- oder Disulfid-Funktion, so lassen sich Kupfer-Thiolat-Komplexe synthetisieren, die für die biomimetische Nachbildung von nichtklassischen Kupferzentren wie dem Cu_A -Zentrum, von Interesse sind.^[114,148,149,152,153] Die starke N-Donorfunktion der Guanidine im Hinblick auf die Ähnlichkeit zur Imin-Funktion des Histidins, gepaart mit einer weiteren S-Donor-Funktion des Liganden kann somit einen starken Beitrag leisten zur Entwicklung neuer Komplexe, um Metalloproteine besser verstehen zu können.^[149,151,153]

1.5.2 Synthese von Guanidinen

Rathke Synthese

Diese Methode stammt aus dem Jahr 1884 und geht von einem Thioharnstoff aus, der mit Methyljodid oder Dimethylsulfat zu einem S-Methylthio-Uronium-Salz umgesetzt wird. Die anschließende Reaktion mit dem entsprechenden Amin führt zur Abspaltung von Methanthiol und HI (siehe Abbildung 24).^[154,155] Diese Reaktion kann durch das Abfangen des Methanthiols auf eine Ausbeute von ca. 90% gebracht werden, jedoch eignen sich nicht alle Amine für diese Syntheseroute.^[155]

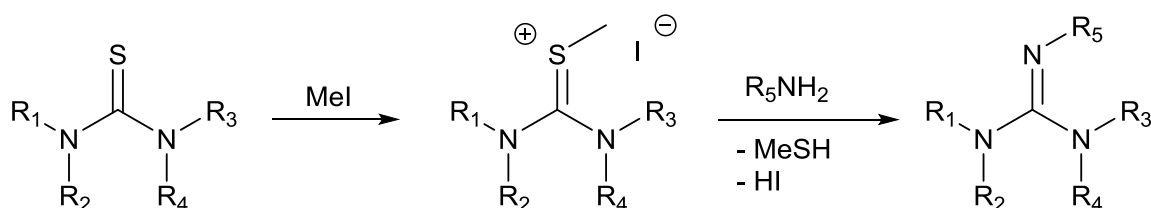


Abbildung 24: Rathke Synthese.

Synthese nach Bredereck

Bei dieser Methode können sowohl Thioharnstoffe als auch normale Harnstoffe durch Reaktion mit POCl_3 und anschließender Umsetzung mit einem Amin zu Guanidinen umgewandelt werden. Ein Überschuss an POCl_3 und dem entsprechenden Amin erhöht die Ausbeute, die bis zu 90% betragen kann. Teilweise sind die Reaktionszeiten mit bis zu 8 Stunden sehr lang.^[156]

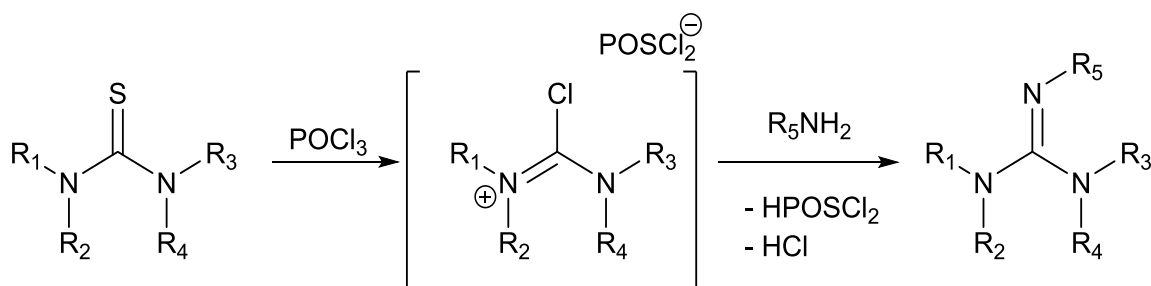


Abbildung 25: Syntheseroute nach Bredereck.

Synthese über Isocyaniddichloride

Diese Methode geht von Isocyaniddichloriden aus, die in zwei Schritten durch entsprechende Amine unter Abspaltung von HCl substituiert werden. Damit werden unsymmetrisch substituierte und sterisch anspruchsvolle Guanidine ermöglicht.^[157]

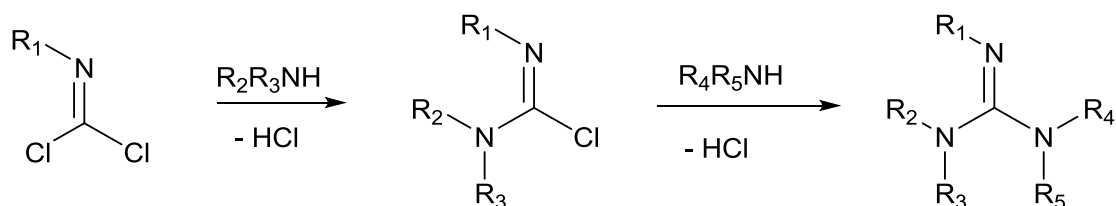
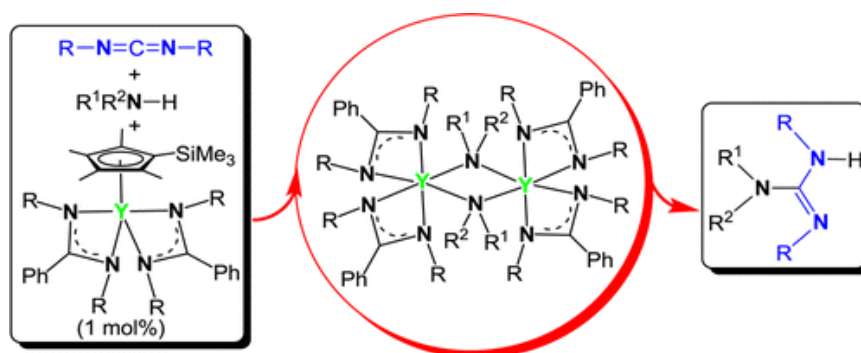


Abbildung 26: Synthese über Isoocyaniddichloride.

Katalytisch

In letzter Zeit werden Guanidine aufgrund ihrer biologischen Relevanz und dem hohen Bedarf auch katalytisch hergestellt. Meist verläuft die Synthese über die Reaktion von Carbodiimiden mit einem Amin an einem Katalysator. Die Auswahl an Katalysatoren reicht von Titan^[158]- und Aluminiumkomplexen^[159] bis hin zu Komplexen mit seltenen Erden.^[119,160–162] Die Ausbeuten erreichen dabei über 90% bei Reaktionszeiten von unter einer Stunde.^[158] Aber es gibt auch verschiedene Routen über z.B. Kupfersulfat und Silicagel, wobei Thioharnstoffe desulfuriert werden und intermediär ein Carbodiimid entsteht, dass mit dem Amin weiterreagiert.^[163] Nachteilig ist dabei immer die Entfernung des eingesetzten Katalysators und die Wahl des betreffenden Katalysators für die jeweilige Anwendungsaufgabe, sprich dem betreffenden Amin und dem resultierenden Guanidin.^[119,160]

Abbildung 27: Beispiel für einen seltene Erde Katalysator für die Synthese von Guanidinen^[162]

Umsetzung mit einem Vilsmeier-Salz

Die gängigste Synthese von Guanidinen erfolgt über eine abgewandelte *Vilsmeier*-Reaktion. Dabei wird anstelle von Phosphoroxychlorid, Phosgen^[164], Oxalylchlorid oder Triphosgen^[165] verwendet. Die Reaktion mit Oxalylchlorid wurde in dieser Arbeit genutzt um die *Vilsmeier*-Salze umzusetzen. Der Reaktionsweg ist analog zu dem unten gezeigten mit Phosgen. Vorteil dieser Methode ist, dass sie relativ robust ist und eine Vielzahl an Guanidinen darstellbar sind.^[149,153]

Um Guanidine zu erhalten, werden N,N-disubstituierte Formamide eingesetzt. Dabei entsteht primär durch einen nukleophilen Angriff eines freien Elektronenpaares des Sauerstoffs an den Carbonyl-Kohlenstoff des Phosgens und unter Abspaltung von CO_2 (Abb. 28) ein Chlorformadiniumchlorid bzw. *Vilsmeier-Salz*.

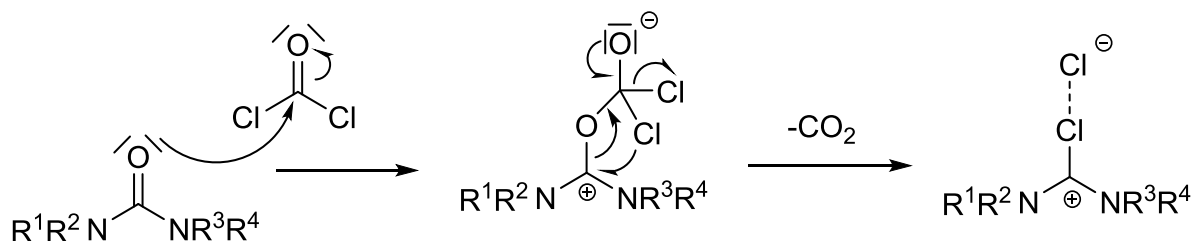


Abbildung 28: Syntheseroute eines *Vilsmeier-Salzes* über Phosgen

Im nächsten Schritt (Abb. 29) erfolgt die Umsetzung des hergestellten *Vilsmeier-Salzes* mit einem primären, sekundären oder tertiären Amin in Gegenwart der Hilfsbase Triethylamin. Durch stöchiometrische Zugabe einer Natriumhydroxid-Lösung wird das Triethylammoniumhydrochlorid wieder deprotoniert und kann mitsamt des Lösungsmittels im Vakuum entfernt werden, sodass das Guanidiniumchlorid als Feststoff zurückbleibt.

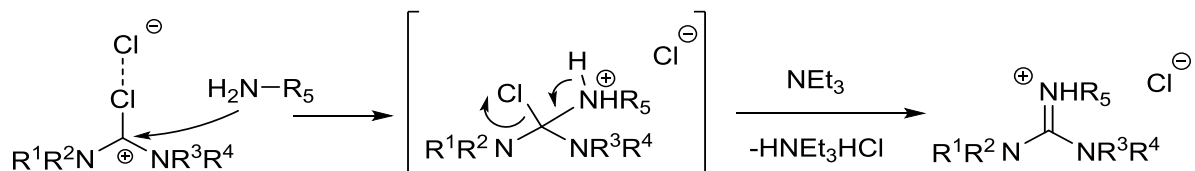


Abbildung 29: Umsetzung eines *Vilsmeier-Salzes* und des Amins zum Guanidiniumchlorid.

Im letzten Schritt (Abb. 30) wird das Guanidiniumchlorid mit 50 %iger Kaliumhydroxid-Lösung deprotoniert und durch ein geeignetes organisches Lösungsmittel (THF, Acetonitril, DCM) extrahiert. Durch diese Syntheseroute lassen sich eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Guanidine erhalten.^[166]

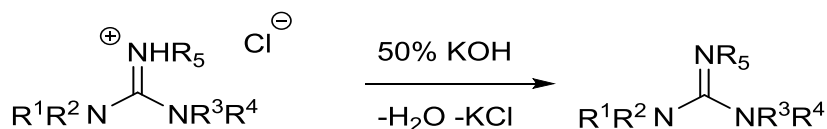


Abbildung 30: Deprotonierung des Guanidiniumchlorids zum Guanidin.

2 Zielsetzung und Gliederung

Kupferkomplex-Verbindungen sind in der Natur für eine Vielzahl essentieller biologischer Prozesse verantwortlich. Dies wird aus der vorangegangenen Literaturübersicht deutlich. Das Ziel dieser Arbeit ist es, Liganden mit S-N-Donorfunktionen auf ihr Potential zur biomimetischen Modellierung aktiver Zentren verschiedener Kupferproteine zu untersuchen, und zwar mit dem Fokus der Verbrückung von Kupferatomen durch Thiolat-Funktionen. Die Koordinationsumgebung soll nach dem Vorbild von Cu_A durch zusätzliche stickstoffhaltige Liganden vervollständigt werden. Das Ziel sind neuartige mehrkernige Kupferkomplexe mit unterschiedlichen Strukturmotiven, in der Erwartung passende Mosaiksteine zum Verständnis von Kupfer-Thiolat-Komplexen zu finden. Falls sich neue Richtungen aufzeigen, die zu interessanten neuartigen Verbindungen führen, sollen diese weiter verfolgt werden, auch wenn diese von der direkten Modellierung des Cu_A -Zentrums abweichen.

Bei der Charakterisierung der Strukturen wird der methodische Schwerpunkt auf die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelegt. Nach der Aufklärung der Strukturen sollen die Komplexe durch spektroskopische und elektrochemische Messungen in Kombination mit theoretischen Berechnungen weiter charakterisiert werden.

Die Arbeit gliedert sich in drei Kapitel. Das erste Kapitel beschreibt die Synthese von Liganden mit N-S-Donorfunktionen mit einem Schwerpunkt auf aliphatische Guanidin-Verbindungen und die darauffolgende Umsetzung zu Kupferkomplexen. Im zweiten Kapitel werden Kupfer-Thiolat-Komplexe mit zusätzlichen Phenanthrolin-Liganden behandelt. Das dritte Kapitel befasst sich mit elektrochemischen Synthesen von Kupferkomplexen und deren Potential.

Dabei sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Können Kupferthiolat-Verbindungen hergestellt werden, die bekannte Strukturmuster verwenden, um sie zu neuartigen Motiven zusammenzufügen?
- Wie verhalten sich Kupferthiolat-Systeme bei Zugabe von weiteren N-Donor-Funktionen in Form von Phenanthrolin oder Bipyridin?
- Welche grundlegenden Erkenntnisse können gewonnen werden im Hinblick auf das biomimetische Potential der Verbindungen?
- Welche Aussagen und Schlussfolgerungen lassen sich aus begleitenden Untersuchungen treffen?
- Welche weiteren Perspektiven eröffnen sich?

3 Kupfer-Verbindungen mit S-N-Liganden

3.1 Synthetische Aspekte

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von S-N-Donor-Liganden zur Synthese von Kupferkomplexen, die zur biomimetischen Modellierung des Cu_A-Zentrums in der Cytochrom-*c*-Oxidase dienen können. Das dinukleare Zentrum wird im biologischen Vorbild durch Methionin bzw. ein Carbonyl-O koordiniert und verbrückt über Cystein. Eine weitere Koordination erfolgt über N-Donor-Funktionen des Histidins.

Es wurden difunktionelle aliphatische Thioether-Guanidin-Liganden und Disulfid-Liganden resynthetisiert basierend auf den Arbeiten von *Adam Neuba*.^[149,153] Bei der Synthese der Liganden muss die S-H-Funktion geschützt werden, um eine selektive Reaktion der Amin-Funktion mit dem *Vilsmeier*-Salz zu erzielen. Als Schutzgruppe wurde die Trityl-Funktion gewählt, die sich heterolytisch oder homolytisch (radikalisch) durch *Lewis*-Säuren wie Cu(I) spalten lässt, um daraus einen Thiolat-Komplex herstellen zu können.^[149,167] Die Triphenylmethyl-Gruppe kann durch Mesomerie-Effekte der aromatischen Gruppen, Ladungen bzw. Radikale gut stabilisieren. Eine ionische Variante, also ein Triphenylmethyl-Kation und ein Thiolat-Anion wurden in Röntgenstrukturanalysen bzw. NMR-Untersuchungen nicht beobachtet.

Ein so gebildeter Cu(I)-Thiolat-Komplex kann durch spätere Oxidation in einen gemischtvalenten Zustand überführt werden. Eine weitere Möglichkeit ist direkt bei der Synthese ein passend gewähltes Verhältnis von Cu(I) zu Cu(II) vorzugeben.^[149] Durch die Thioether-Funktion soll zudem der Aminosäure-Ligand Cystein in Cu_A nachgebildet werden.^[114,152]

Einen weiteren Zugang zu Kupfer-Thiolat-Komplexen liefert die Disulfid-Schutzgruppe. Die Schwefel-Schwefel-Bindung besitzt ein vergleichsweise niedriges Redoxpotential und es kann durch Umsetzung bzw. durch Zugabe von Cu(I)-Salzen wie CuCl eine Spaltung der S-S-Bindung hervorgerufen werden. Dadurch kommt es zur Bildung einer Thiolat-Funktion und eines Cu(II)-Ions. Bei einem passend gewählten Verhältnis von Disulfid zu Cu(I)-Salz können somit auch gemischtvalente Cu(I)/Cu(II)-Komplexe hergestellt werden.^[117]

Eine weitere Methode der reduktiven Spaltung der S-S-Bindung ist die Verwendung des Borhydrids K-Selectrid oder eines anderen geeigneten Reduktionsmittels wie LiAlH₄. Der

Vorteil von K-Selectrid ist, dass es selektiv für die S-S-Bindung ist und somit nur diese funktionelle Gruppe angreift. Dadurch werden aus einem Mol Disulfid zwei Mol des entsprechenden Kalium-Thiolates. Dies kann im nachfolgenden Schritt zu Kupferkomplexen umgesetzt werden. Von Nachteil oder manchmal auch von Vorteil ist das Kaliumsalz, das mit Halogeniden wie Chlorid in organischen Lösungsmitteln schwerlösliches Kaliumchlorid bildet und somit die Triebkraft der Reaktion erhöhen kann. Jedoch löst sich immer ein gewisser Prozentsatz in der Lösung, sodass das Kaliumsalz mit auskristallisiert und von dem Produkt getrennt werden muss.

Zur Untersuchung wurden zwei aliphatische Thioether-Guanidin-Liganden und die entsprechenden Disulfide resynthetisiert. Die aromatischen Pendants waren in der Lage gemischtvalente sechskernige Cu-Komplexe zu bilden. Daher bestand die Erwartung ähnliche gemischtvalente Strukturen zu erhalten, da der Ethylen-Spacer deutlich flexibler ist als ein aromatischer Ring in dieser Position. Natürlich ändert sich dadurch auch der elektronische Einfluss der Imin-Funktion des Guanidins und des Thioethers bzw. Disulfids auf die Koordination des Kupfers. Abbildung 31 zeigt eine Übersicht dieser Moleküle mit entsprechender systematischer Benennung.

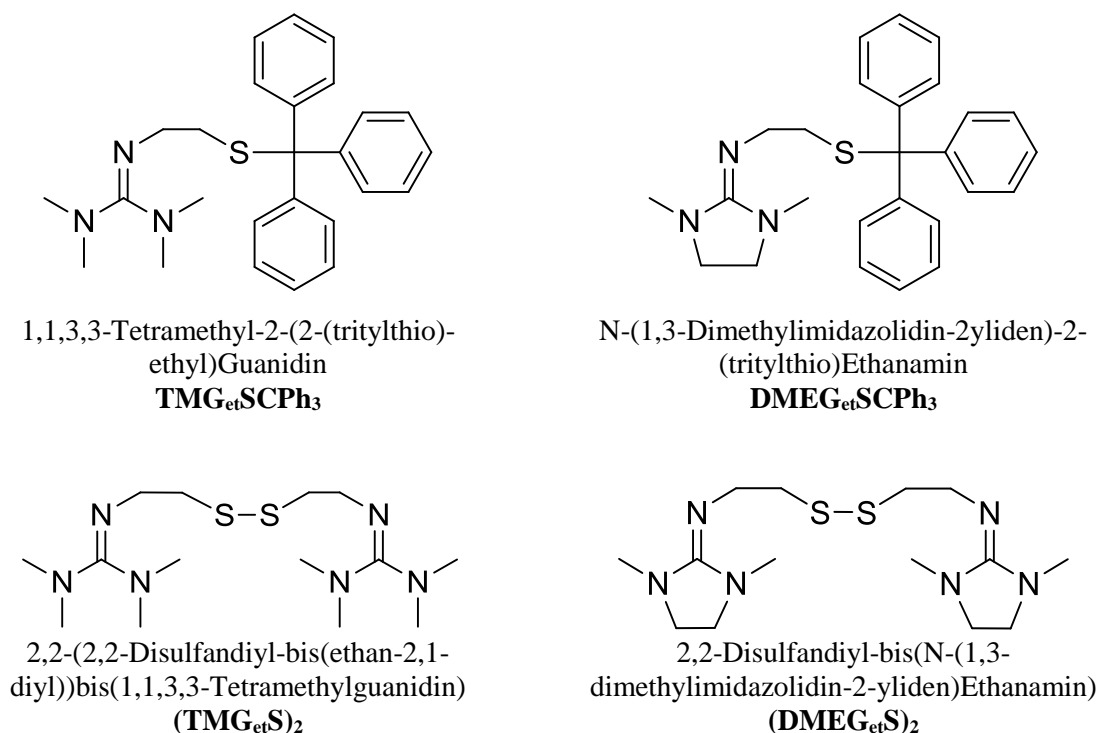


Abbildung 31: Die Thioether- und Disulfid-Guanidin-Liganden für die Umsetzung mit Kupfersalzen.

3.2 Komplexsynthese

Mit diesen Liganden wurden verschiedene Umsetzungen durchgeführt. Eine Auswahl der Umsetzungen, deren Produkte charakterisiert werden konnten, ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Umsetzung aliphatischer Tritylthioether mit Cu(I)-Salzen führt zumeist zu einkernigen Cu(I)-Komplexen. Als Beispiel ist die Umsetzung mit CuBr oder CuI zu erwähnen. Diese führen zu den Komplexen **K1** und **K2**. Durch Abspaltung der Tritylfunktion konnten halogenidfreie dreikernige Cu(I)-Komplexe erhalten werden. Bei einem leichten Überschuss von CuBr in der Lösung konnte zudem eine weitere Fraktion isoliert werden, die als 11-kerniger Cu(I)-Komplex **K4** charakterisiert wurde.

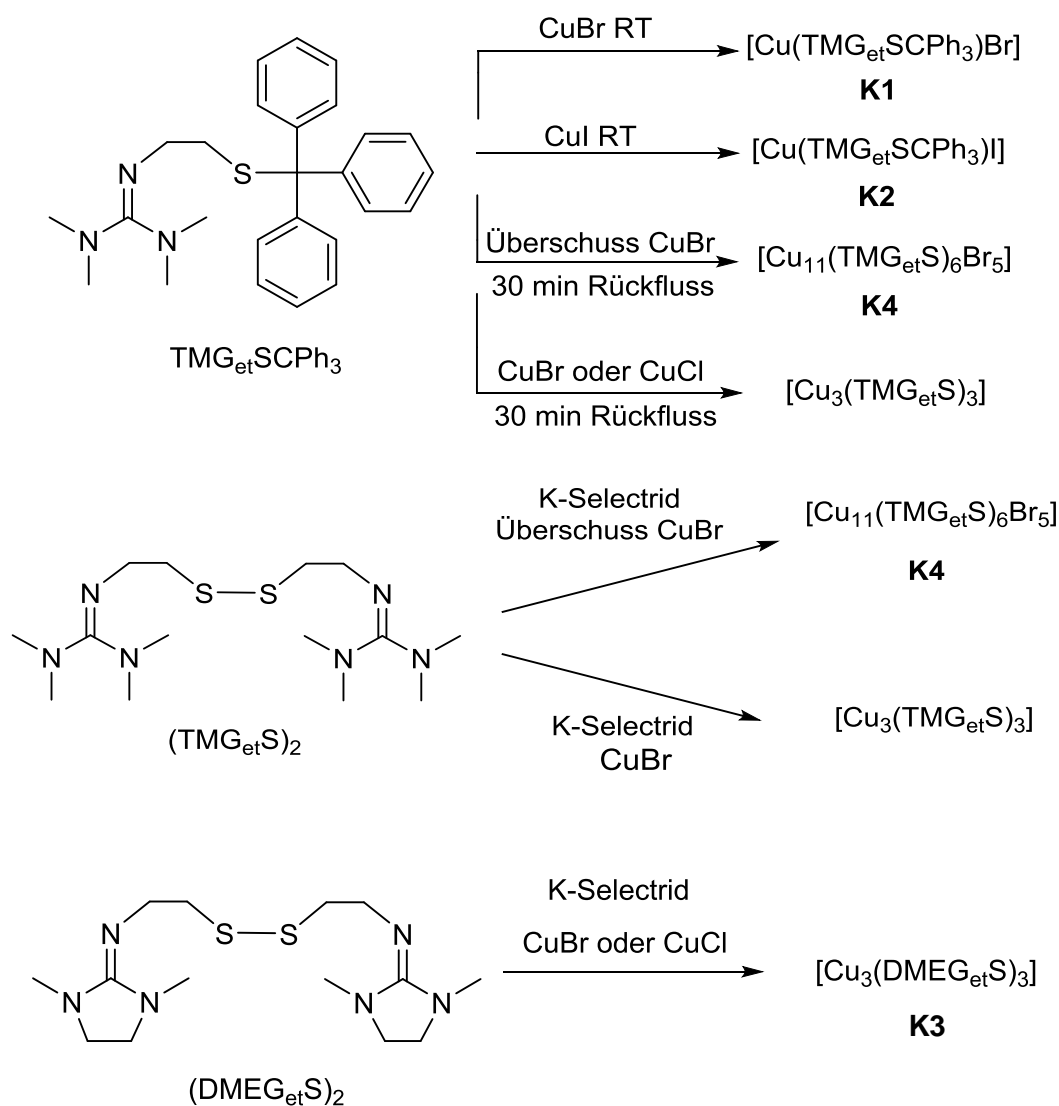


Abbildung 32: Überblick über die erhaltenen Kupfer-Guanidin-Verbindungen.

Einer dieser Liganden konnte in der protonierten Form kristallin erhalten und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um die Verbindung $\{\text{HDMEG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3\}\text{Br}$, wobei die Guanidin-Funktion protoniert ist und die Ladung durch ein Bromid-Ion kompensiert wird. Die TMG-Variante konnte ebenfalls in unserem Arbeitskreis isoliert werden und weist keine signifikanten Unterschiede in Bezug auf Bindungslängen oder -winkel (Tabelle 3) zur DMEG-Variante in dieser Arbeit auf, jedoch ist die Guanidin-Funktion in der DMEG-Variante planarer aufgebaut aufgrund des zyklischen Systems.^[153]

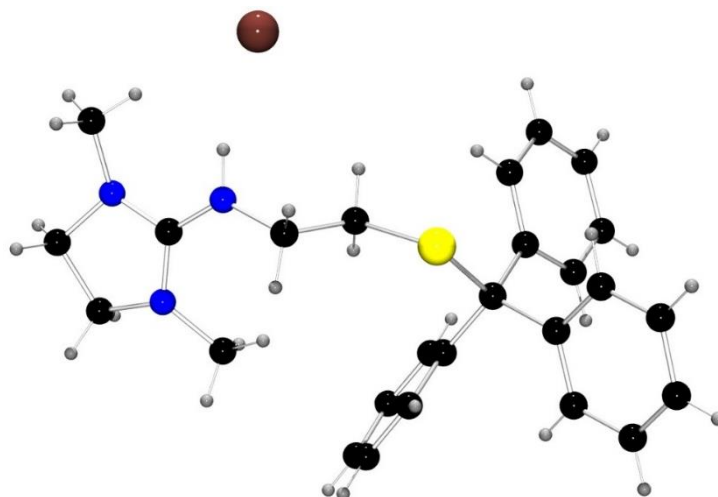


Abbildung 33: Molekülstruktur von $\{\text{HDMEG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3\}\text{Br}$.

Tabelle 3: Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel des protonierten Liganden $\{\text{HDMEG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3\}\text{Br}$.

	$\{\text{HDMGEG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3\}\text{Br}$
Bindungslängen [Å]	
S-C _{et}	1.817(1)
S-C _q	1.868(1)
N _{Amid} -C _{Gua}	1.328(1)
C _{Gua} -N _{Amin}	1.344(2) 1.342(2)
Bindungswinkel [°]	
N-C-C-S (Torsion)	169.24(4)
N _{Amin} -C _{Gua} -N _{Amin}	127.07(3) 120.99(3)
N _{Amid} -C _{Gua} -N _{Amin}	111.94(3)

3.3 Einkernige Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidin-Liganden

Mit dem Tritylthioether-Liganden $\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3$ konnten durch Umsetzungen mit Cu(I)-Br bzw. Cu(I)-I im Verhältnis von 1:1, die mononuklearen Komplexe $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ (**K1**) und $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{I}]$ (**K2**) isoliert werden. Beide Komplexe wurden im Rahmen meiner Masterarbeit^[168] bereits hergestellt und sind hier aufgrund neuer Erkenntnisse in der Beschreibung und zur ganzheitlichen Betrachtung des Rahmens erneut dargestellt. Diese kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Zellparameter lauten bei **K1**: $a=13.880(1)$, $b=10.106(1)$ und $c=17.731(1)$ Å; $\beta=98.85(1)^\circ$. Für **K2**: $a=14.278(1)$, $b=9.584(1)$ und $c=18.471(1)$ Å; $\beta=98.23(1)^\circ$. Weitere kristallographische Daten sind im Anhang enthalten. Das zentrale Kupferatom wird vom Thioether, der Halogenid-Funktion und der Imin-Funktion des Guanidins verzerrt trigonal-planar koordiniert.

Durch den relativ flexiblen aliphatischen Ethylen-Spacer sind Bisswinkel von $84.13(4)^\circ$ bei **K1** bzw. $86.93(5)^\circ$ bei **K2** realisiert, sodass eine regelmäßige trigonal-planare Koordinationsgeometrie mit einem idealtypischen Wert von 120° nicht möglich und vermutlich auch nicht sinnvoll ist. Eine Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ (**K1**) ist in Abbildung 34 dargestellt. Abbildung 35 zeigt die Struktur im Kristall von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{I}]$ (**K2**). Eine Übersicht über die wichtigsten Struktur-Parameter gibt Tabelle 4.

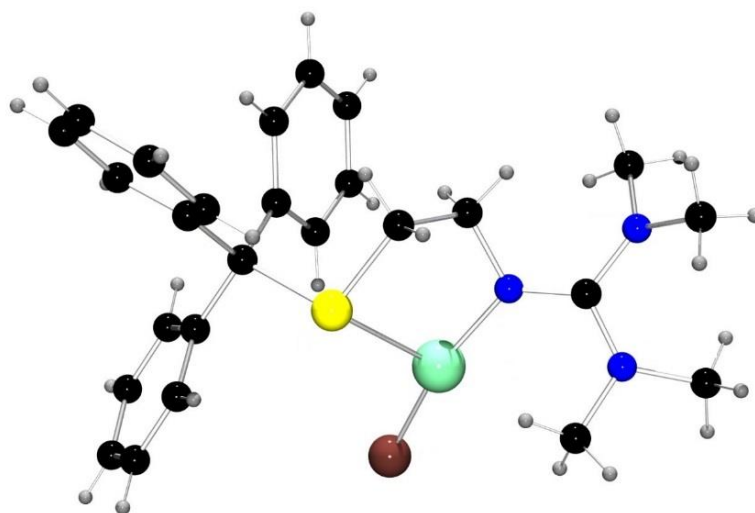


Abbildung 34: Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ **K1**.

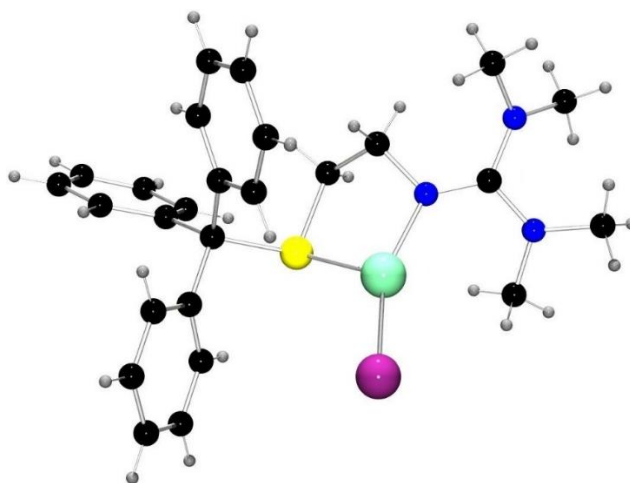


Abbildung 35: Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}(\text{TMGETSCPh}_3)\text{I}] \text{K}_2$.

Deutlich ist in beiden Komplexen die kürzere $\text{N}_{\text{Imin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$ -Bindung im Vergleich zu den $\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungen. Dies spricht für einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung. Beschrieben wird dies auch durch den ρ -Wert, der von *Sundermeyer et al.* für Guanidine eingeführt wurde und die Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Funktion beschreibt. Er wird aus dem Verhältnis der $\text{C}=\text{N}$ -Bindungslänge \mathbf{a} zu der Summe der beiden $\text{C}_{\text{Gua}}\text{-NR}_2$ -Bindungslängen \mathbf{b} und \mathbf{c} gebildet: $\rho = 2a/(b+c)$.^[169] Ein Wert von 1 entspricht einer vollständigen Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidin-Einheit. Bei den beiden Kupfer(I)-Komplexen beträgt der Wert 0.961 für **K1** bzw. 0.959 für **K2**, sodass beide Werte nahezu identisch sind. Die Kupfer-Halogenid-Bindungslänge ist beim Komplex **K2** um ca. 0.18 Å erwartungsgemäß größer als beim Komplex **K1**, aufgrund der unterschiedlichen Atomradien. Die Cu-S-Bindungslänge bei **K2** ist im Vergleich zu **K1** mit 2.411(1) zu 2.593(1) Å deutlich kürzer. Damit korreliert ist auch die Cu- N_{Imin} -Bindungslänge, die bei $[\text{Cu}(\text{TMGETSCPh}_3)\text{Br}]$ mit 1.930(1) zu 1.963(1) Å bei **K2** nur geringfügig kleiner ist. Sonstige Unterschiede in Bezug auf Bindungslängen sind vergleichsweise marginal. Beobachten lässt sich zudem eine Änderung des $\text{N}_{\text{Imin}}\text{-Cu-X}$ -Winkels von 163.20(4) bei **K1** und 152.64(5)° bei **K2**, die im Zusammenhang mit den Abständen der Kupfer koordinierenden Atome steht. Damit ist dieser Winkel bei **K1** deutlich näher an 180°, was einer T-förmigen Anordnung des Liganden entsprechen würde. Beide Verbindungen weisen eine Torsion der $\text{N}_{\text{Imin}}\text{-C}_{\text{Gua}}$ -Einheit in Bezug auf die S-C_q -Einheit auf, die auf den flexiblen Ethylen-Spacer zurückzuführen ist. Dieser Winkel beträgt bei **K1** 23.9 und bei **K2** 12.5°. Der N-C-C-S-Torsionswinkel beträgt ungefähr 49.5 bei **K1** und bei **K2** 44.8°. Die aromatischen Gruppen der Triphenylmethyl-funktion sind jeweils ca. 60° gegeneinander verdreht. Zudem werden beide Komplexe durch schwache

Wasserstoff-Kontakte vom entsprechenden Halogenidatom zum *para*-H-Atom eines Phenylringes stabilisiert.

Analoge Kupferkomplexe mit entsprechenden Guanidin-Thioether-Liganden oder allgemein Kupfer-Guanidin-Komplexe sind häufig in der Literatur vertreten, und die hier vorgestellten reihen sich in das bekannte Muster und die Eigenschaften dieser Verbindungen ein.^[133,135,136,144,149,151,153]

Tabelle 4: Ausgesuchte Strukturdaten der mononuklearen Kupfer(I)-Komplexe im Vergleich

	K1 [Cu(TMGe _{et} SCPh ₃)Br]	K2 [Cu(TMGe _{et} SCPh ₃)I]
Bindungslängen [Å]		
Cu-X	2.261(1)	2.440(1)
Cu-N _{Imin}	1.930(1)	1.963(1)
Cu-S	2.593(1)	2.411(1)
S-C _{et}	1.821(2)	1.822(2)
S-C _q	1.868(2)	1.869(2)
N _{Imin} -C _{Gua}	1.313(2)	1.309(2)
C _{Gua} -N _{Amin}	1.363(2) 1.368(2)	1.360(1) 1.371(1)
Bindungswinkel [°]		
N _{Imin} -Cu-X	163.20(4)	152.64(5)
N _{Imin} -Cu-S	84.13(4)	86.93(5)
X-Cu-S	112.50(1)	120.42(1)
N-C-C-S (Torsion)	49.49(4)	44.81(4)
Parameter ρ	0.961	0.959
Σ Umgebungswinkel Cu [°]	359.8	360.0

Vom Komplex [Cu(TMGe_{et}SCPh₃)Br] **K1** wurde eine EXAFS-Messung durchgeführt. Die Messung erfolgte am DESY in Hamburg an der Beamline X1 (DORIS-III). Das Spektrum ist dabei mit fünf weiteren ähnlichen Substanzen verglichen worden. Zum einen mit den Kupfer(I)-Komplexen [Cu(TMGe_{et}StBu)I] (**R1**) und [Cu(DMEGe_{et}StBu)₂]⁺ (**R2**) sowie mit dem dinuklearen Cu(I)-Komplex [Cu(DMEG_{ph}SPh)Br]₂ (**R4**) und zum anderen mit zwei Kupfer(II)-Salzen. Nachfolgend sind diese Referenzstrukturen abgebildet.

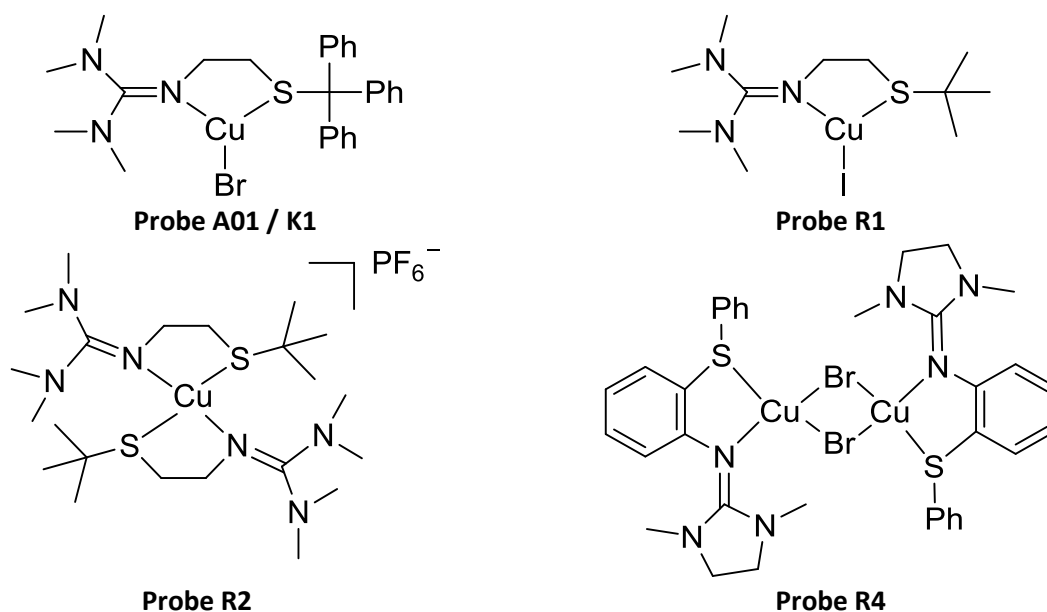


Abbildung 36: : Die Probe A01 / K1 und andere Vergleichssubstanzen, die mit EXAFS charakterisiert wurden.

Abbildung 37 zeigt die Kupfer-K-Kanten der Messungen dieser verschiedenen Kupfer(I)-Komplexe, im Vergleich zu den anorganischen Kupfer(II)-Salzen. Die Energien der Kupfer-K-Kanten (Energie auf der halben Höhe des Kantensprungs) der Verbindungen **AO1/R1/R2/R4** liegen in einem Intervall von ca. 0.6 eV und sind im Vergleich zu den K-Kanten der Kupfer(II)-Salze um 3 eV bei CuCl_2 und um ca. 7 eV bei CuSO_4 zu kleineren Energien verschoben. Dies zeigt den deutlichen Unterschied der verschiedenen Oxidationsstufen zueinander und die relative Einheitlichkeit der Kupfer(I)-Verbindungen.

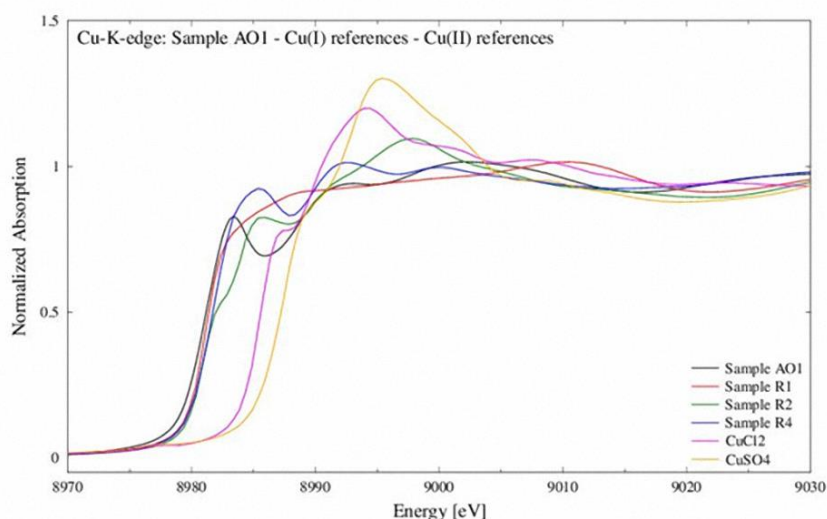


Abbildung 37: Kupfer-K-Kanten der Kupfer(I)-Komplexe und Kupfer(II)-Salze.

Tabelle 5: Auswertung des EXAFS-Spektrums der verschiedenen Kupfer(I)-Komplexe und Cu(II)-Salze als Referenz.

Probe	Bindung mit	Abstand [Å] (EXAFS)	Abstand [Å] (Kristall)	Debye-Waller [Å ²]	E ₀ -correction R-factor	Kanten Positionen [eV]
AO1 / K1	N	1.905(10)	1.93	0.012(2)	-1.7(7) eV 12.0%	8981.2
	Br	2.259(3)	2.26	0.008(1)		
	S	2.483(18)	2.59	0.032(5)		
R1	N	2.064(13)	1.98	0.034(9)	-4.6(5) eV 13.7%	8981.2
	I	2.606(6)	2.46	0.013(2)		
	S	2.293(11)	2.37	0.028(5)		
R2	N	2.079(11)	2.06, 2.07	0.025(3)	-3.9(5) eV 12.3%	8981.8
	S	2.310(4)	2.32, 2.33	0.017(1)		
R4	N	2.163(13)	2.08	0.015(2) ^a	-5.7(6) eV 11.8%	8981.5
	S	2.307(10)	2.31	0.015(2) ^a		
	Br	2.431(6)	2.40, 2.51	0.022(2)		
	Cu	2.699(17)	2.76	0.027(4)		
CuCl ₂	-	-	-	-	-	8984.8
CuSO ₄	-	-	-	-	-	8987.1

Tabelle 5 zeigt die Auswertung der Spektren und den Abstand der nächsten Rückstreuer zum zentralen Kupferatom inklusive dem Vergleich zur Kristallstruktur und weiteren analytischen Daten des Spektrums. Deutlich ist die komplett andere Kantenform von **R1** im Vergleich zu den anderen Proben, obwohl bei **A01** nur die *tert*-Butyl-Gruppe und das Halogenidatom unterschiedlich sind. Interessant ist in dem Zusammenhang auch die Position der Kupfer-K-Kanten der Proben. Die Kanten der mononuklearen Proben **A01** und **R1**, die durch gleiche Halogenatome koordiniert sind, liegen bei gleicher Energie von 8981.2 eV. Eine Abweichung der Kupfer-K-Kante ist bei **R2** zu sehen. Sie besitzt im Gegensatz zu den vorherigen beiden Proben ein nichtkoordinierendes Anion und zwei statt einem Guanidin-Thioether-Liganden. Dadurch verschiebt sich die Energie der Kante um 0.6 eV hin zu 8981.8 eV. Die Position der K-Kante des zweikernigen bromverbrückten Komplexes **R4** liegt zwischen den Positionen der Kanten der anderen Komplexe bei 8981.5 eV. Die Auswertung der Abstände der Rückstreuer von **A01** steht in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, jedoch ist der *Debye-Waller*-Faktor für Schwefel relativ hoch. Ähnliches gilt auch für **R1**, wobei ebenfalls der *Debye-Waller*-Faktor für Schwefel ziemlich groß ist. Jedoch ist der Cu-S-Abstand hier besser modelliert. Dafür weicht die Bindung zum Iodid-Ion mit 2.61 Å vom EXAFS-Abstand mit 2.46 Å signifikant ab. Auch hier zeigt sich, dass die Bindung zum stärker elektronegativen Halogenid die Bindung zum Imin-Stickstoff des Guanidin-Liganden schwächt. Die übrigen beiden Vergleichssubstanzen **R2** und **R4** zeigen exzellente Übereinstimmungen der Bindungslängen aus der Kristallstruktur mit den bestimmten Bindungsabständen

der EXAFS-Messung. Der Komplex **R4** unterscheidet sich jedoch aufgrund des Bromid-verbrückten dinuklearen Charakters von den übrigen Proben, zeigt aber dennoch ähnliche Abstände der nächsten Atomnachbarn, wie die einkernigen zuvor diskutierten Komplexe.

Für den Komplex **K1** wurden theoretische Rechnungen basierend auf der Dichte-Funktional-Theorie durchgeführt und Geometrieoptimierungen mit verschiedenen Kombinationen aus Basissätzen und Funktionalen durchgeführt. Eine Auswahl verschiedener Kombinationen (Benchmark) ist in Tabelle 6 dargestellt, zusammen mit experimentellen Werten aus der EXAFS-Messung und aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 6: Vergleich der Bindungsparameter von K1 aus dem Kristall, der EXAFS-Messungen und theoretischen Berechnungen.

Längen [Å]	Kristall	EXAFS	B3LYP/de f2-TZVP	BP86/6- 311G(d)	B3LYP/6- 311G(d)	TPSSH/de f2-TZVP	TPSSH/6- 311G(d)
Cu-Br	2.261(1)	2.259(3)	2.319	2.283	2.258	2.300	2.273
Cu-N _{Imin}	1.930(1)	1.905(10)	2.076	1.923	1.911	2.038	1.921
Cu-S	2.593(1)	2.483(18)	2.387	2.401	3.082	2.302	2.516
S-C _{et}	1.821(1)	-	1.838	1.850	1.840	1.834	1.837
S-C _q	1.868(1)	-	1.900	1.918	1.896	1.890	1.890
N _{Imin} -C _{Gua}	1.313(1)	-	1.303	1.320	1.310	1.301	1.311
C _{Gua} -N _{Amin}	1.363(2) 1.368(2)	-	1.372 1.382	1.390 1.386	1.377 1.383	1.380 1.372	1.382 1.379
Winkel [°]							
N _{Imin} -Cu-Br	163.20(4)	-	132.69	148.83	166.89	130.58	154.28
N _{Imin} -Cu-S	84.13(4)	-	86.33	88.08	77.13	87.87	85.38
Br-Cu-S	112.50(1)	-	140.88	123.09	115.98	141.45	120.33
Parameter ρ	0.961	-	0.946	0.951	0.949	0.945	0.950

Dieser Vergleich zeigt, dass das Hybrid-Funktional B3LYP mit dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311G(d) große Werte für die Cu-S-Bindung voraussagt. In Kombination mit def2-TZVP ist dieser Wert signifikant zu niedrig. Die anderen Werte werden jedoch auch hier überschätzt. Das „moderne“ TPSSH-Funktional unterschätzt diese Bindung mit dem def2-TZVP-Basisatz von *Ahlrichs et al.*, jedoch passt dieser Abstand mit dem *Pople*-Basissatz 6-311G(d) signifikant besser und liegt in der Mitte zwischen den Werten aus der Kristallstruktur und der EXAFS-Bestimmung. Als weiteren Vergleich ist Berechnung mit dem GGA-Funktional (*generalized*

gradient approximation) BP86 dargestellt. Dieses zeigt passable Werte für die Geometrieoptimierung, unterschätzt aber beispielsweise die Cu-S-Bindungslänge deutlich. Generell sind alle Geometrieparameter mit der Kombination TPSSh/6-311G(d) exzellent beschrieben. So gibt es nur marginale Abweichungen der Cu-Br-Bindung bzw. der Cu-N_{lmin}-Bindung zwischen Theorie und Experiment. Daher eignet sich dies für die Beschreibung dieser Systeme bezüglich der Geometrie hervorragend.

Zusätzlich wurden optische Spektren mit der TD-DFT (*time-dependent-DFT*) Methode berechnet. Diese sind für drei verschiedene Kombinationen aus *triple-zeta*-Basissatz und Hybrid-Funktional in Abbildung 38 dargestellt.

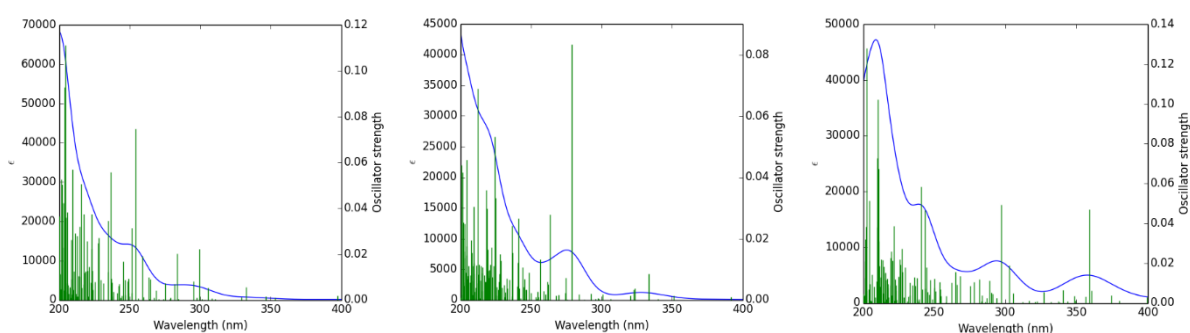


Abbildung 38: Theoretische UV-Vis-Spektren, jeweils im Bereich von 200 bis 400 nm mit 200 Übergängen. B3LYP/6-311G(d) links, B3LYP/def2-TZVP Mitte, TPSSh/6-311G(d) (Lösungsmittelmodell: PCM=DCM) rechts.

Vergleicht man diese berechneten Spektren mit dem gemessenen Spektrum in Abbildung 39, so zeigt sich, dass alle in groben Zügen das Experiment widerspiegeln. Am besten zeigt sich die Kombination aus dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem Basissatz 6-311G(d). Teilweise sind jedoch die Banden etwas verschoben. Dies ist auch beim TPSSh-Funktional zu beobachten. Im experimentellen Spektrum ist nur eine leichte Schulter bei knapp unter 320 nm erkennbar. Weitere Banden sind nicht aufgelöst, bzw. außerhalb des *Lambert-Beer*-Bereiches, selbst bei Konzentrationen von 10^{-7} mol/l. Das weist auf extrem hohe molare Exkursionskoeffizienten hin, die auch durch die Theorie vorhergesagt werden. Insgesamt sind die Übergänge mehrheitlich vom Liganden geprägt ($n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$), wobei sich in der Vielzahl an Übergängen auch Cu-Thiolat-Übergänge zeigen. Bei hohen Konzentrationen ist die Lösung leicht gelblich. Das zeigt sich auch im UV-Vis-Spektrum.

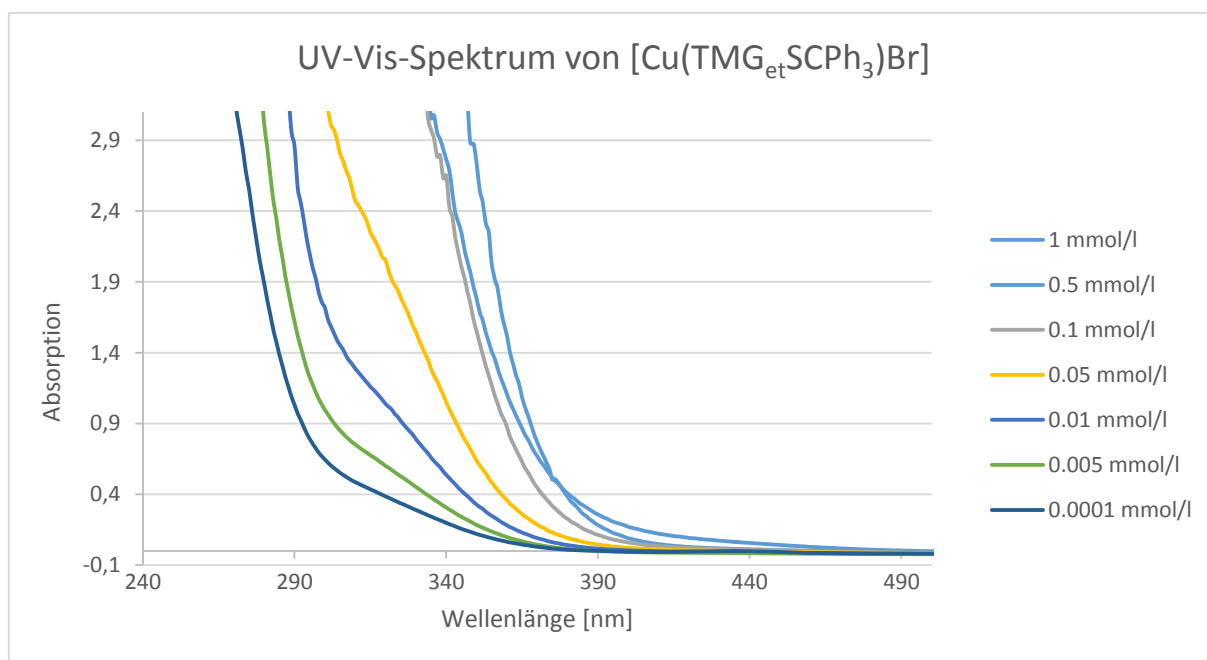


Abbildung 39: UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{TMGe}_t\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ K1 in DCM bei Raumtemperatur in verschiedenen Konzentrationen.

Ein Cyclovoltammogramm wurde von $[\text{Cu}(\text{TMGe}_t\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ K1 mit einer 1 mmolaren Lösung der Verbindung in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 40 zeigt das Spektrum in einem Bereich von -1.7 bis +1.5 V bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert und zeigt drei Oxidationspeaks im positiven Potentialbereich bei 0.23, 0.64 und 0.92 V, die von einer Oxidation des Thioethers, des Kupfers und oder des Bromids stammen können, da diese ähnliche Redoxpotentiale aufwiesen. Diese Übergänge sind irreversibel. Zusätzlich existieren einige Beulen im reduktiven Bereich, wobei nur die Resonanz bei -0.17 V relativ gut ausgeprägt ist.

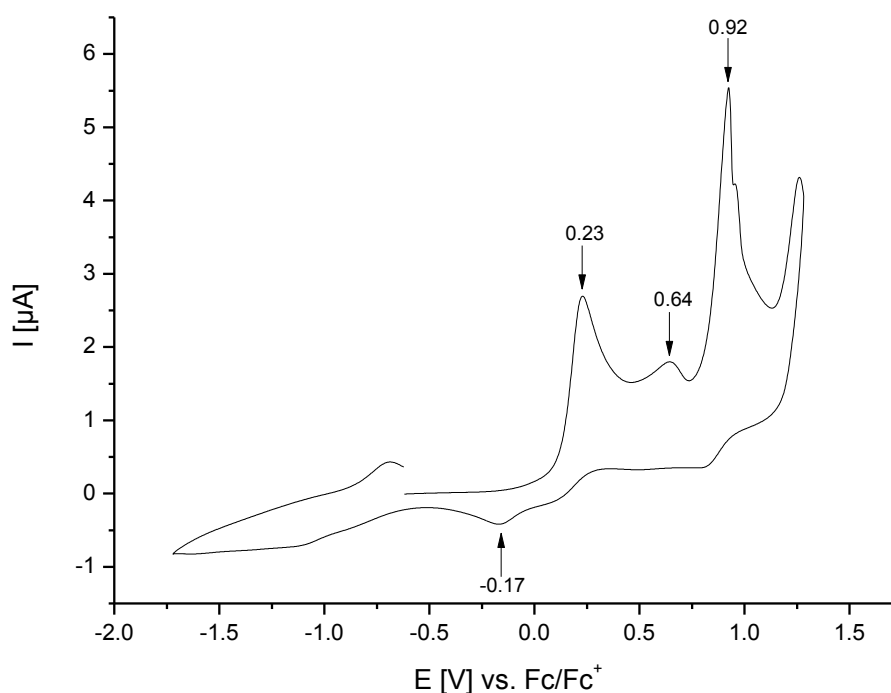


Abbildung 40: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCP}_3)\text{Br}]$ **K1** in DCM normiert gegen Fc/Fc^+ im Potentialbereich von -1.7 bis 1.5 V bei Raumtemperatur.

3.4 Der dreikernige-Komplex $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ **K3**

Durch die Spaltung des Disulfid-Liganden $(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_2$ mit K-Selectride in THF konnte nach Zugabe einer äquimolaren Menge eines Kupfer(I)-Salzes wie $\text{Cu}(\text{I})\text{-Br}$ der dreikernige Komplex $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ erhalten werden. Das Molekül kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ zusammen mit einem Acetonitril-Molekül in der Elementarzelle. Die Zellparameter für **K3** lauten: $a = 9.547(4)$ (1), $b = 29.229(4)$ und $c = 11.578(4)$ Å; $\beta = 96.82(2)^\circ$. Abbildung 41 zeigt eine Darstellung des Moleküls im Kristall, ohne das co-kristallisierte MeCN. Die Ausbeute der Umsetzungen über die K-Selectrid-Methode war mit 50% relativ hoch. Dieser Komplex ließ sich zudem elektrochemisch mit weit höheren Ausbeuten von bis zu 75% herstellen (vgl. Kapitel 5). Die TMG-Variante dieser Verbindung wurde ebenfalls in unserem Arbeitskreis synthetisiert. Sie kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}$. Diese Verbindung konnte als ein Nebenprodukt isoliert und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die elektrochemische Umsetzung konnte mit ebenfalls sehr guten Ausbeuten von bis zu 80% durchgeführt werden. Die DMEG- und die TMG-Verbindung sind bis auf marginale Abweichungen, bedingt durch die unterschiedliche Guanidin-Funktion,

isostrukturell in den betreffenden Bindungsparametern. Deswegen wird nachfolgend detailliert nur die DMEG-Variante beschrieben.

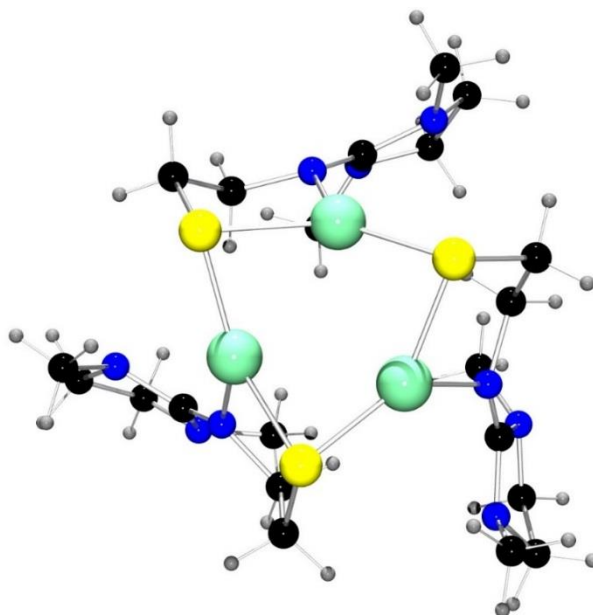
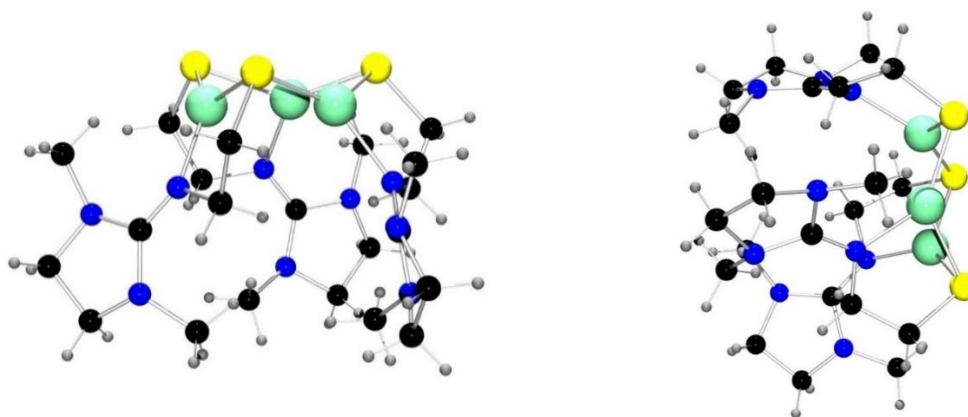


Abbildung 41: Darstellung der Struktur im Kristall des dreikernigen Komplexes $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3] \text{K}_3$.

Die Kupferatome in der Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ besitzen die Oxidationsstufe +1 und bilden ein leicht verzerrtes gleichseitiges Dreieck mit Cu-Cu-Abständen von 2.769(1), 2.819(1) und 2.845(1) Å. Diese Cu-Atome werden über Thiolat-Schwefelatome des Liganden verbrückt. Jedes Cu-Atom besitzt einen NS_2 -Donorsatz, wobei die Schwefelatome zu unterschiedlichen Liganden gehören. Die Koordinationsgeometrie der Metallatome ist trigonal-planar, wobei der Chelatwinkel des Liganden den kleinsten Wert mit im Mittel 90.53° annimmt und die übrigen Winkel am Kupfer dementsprechend mit im Durchschnitt 135.61 bzw. 133.84° zueinander vergleichbar, jedoch deutlich größer sind. Die Winkel sind demzufolge deutlich von einer trigonal-planaren Anordnung abweichend. Die Summe der Umgebungswinkel beträgt 360° . Drei Schwefelatome bilden eine Ebene, die nahezu parallel über der Ebene liegt, die durch die Kupferatome gebildet wird. Der Abstand der Schwerpunkte der beiden Ebenen zueinander beträgt 0.753 Å. Die Geometrie dieses $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Ringes entspricht einer Sesselkonformation. Abbildung 42 zeigt diese Sesselkonformation in zwei verschiedenen Ansichten. Deutlich sichtbar ist dabei die Faltung des Moleküls bzw. die Anordnung der Liganden auf der gegenüberliegenden Seite der Schwefelatome.

Abbildung 42: Äquatoriale und axiale Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{DMEGetS})_3]$ **K3**.

Der Winkel zwischen den S-Cu-N/S-Cu-N-Ebenen zueinander beträgt im Mittel 82.30° mit einem mittleren S-Cu-N-Chelat-Bindungswinkel von 90.53° . Der Torsionswinkel des aliphatischen Spacers ist mit 54.89° etwas höher als im einkernigen Komplex **K1**. Die Bindungslänge des Imin-Stickstoffs zum Kupfer beträgt im Mittel 2.055 \AA . Die Cu-S-Bindungslängen liegen in einem üblichen Bereich von 2.265 \AA . Die Cu-Cu-Abstände betragen im Mittel 2.811 \AA zueinander und können durch d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen stabilisiert sein.

Tabelle 7 fasst die wichtigsten Bindungsparameter der TMG- und DMEG-Variante der Verbindung zusammen.

Tabelle 7: Ausgewählte gemittelte Abstände und Winkel von $[\text{Cu}_3(\text{DMEGetS})_3]$ **K3** und $[\text{Cu}_3(\text{TMGetS})_3]$.

	$[\text{Cu}_3(\text{DMEGetS})_3]$	$[\text{Cu}_3(\text{TMGetS})_3]$
Bindungslängen [Å]		
Cu-N _{Imin}	2.055	2.050
Cu-S	2.265	2.282
N _{Imin} -C _{Gua}	1.292	1.302
C _{Gua} -N _{Amin}	1.383	1.387
Cu-Cu	2.811	2.827
Winkel [°]		
N-C-C-S-Torsion	54.89	55.51
N-Cu-S-Chelat	90.53	90.33
N-Cu-S	135.61	136.48
S-Cu-S	133.84	133.17
Parameter ρ	0.934	0.939

3.4.1 Theoretische Rechnungen, Eigenschaften und Vergleich

In der Literatur sind vergleichbare dreikernige Komplexe wenig vertreten. Zwei Beispiele sind in Abbildung 43 dargestellt. Das linke Beispiel stammt aus unserer Arbeitsgruppe und besitzt einen aromatischen anstatt eines aliphatischen Ethylen-Spacers. Das rechte Beispiel stammt von *van Koten et al.* Die Gruppe benutzte ebenfalls einen aromatischen Spacer mit einem Dimethylamino-Benzylthiolat-Liganden. Dieser wird hergestellt aus einem durch Trimethylsilylchlorid geschützten Thiol, das mit CuCl in Toluol zu der dreikernigen Verbindung umgesetzt wird.

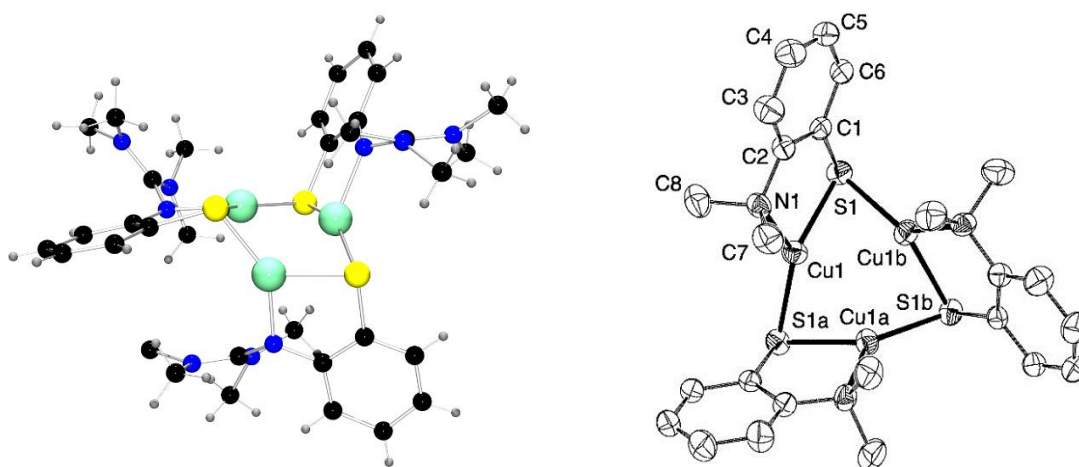


Abbildung 43: Vergleichbare dreikernige Komplexe von *Henkel et al.* ($[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$, links)^[114] und von *van Koten et al.* (rechts, ORTEP-Darstellung)^[170]

Unterschiedlich ist die Anordnung der Liganden um den Kupferkern und die Anordnung des $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Ringes an sich. In **K3** bildet dieses Gerüst eine Sesselkonformation. Die Schwefelatome liegen oberhalb der Cu-Ebene und der organische Ligand darunter (vgl. Abbildung 42). Diese Konfiguration wird als syn bezeichnet. Im Komplex $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ ist prinzipiell nur der aromatische Spacer anders. Dort weicht ein Kupferatom von der Sesselkonformation ab und ein Ligand ist zur anderen Seite der Cu-Ebene gedreht (Anti-Form). Der Unterschied der Guanidin-Funktion wird hier vernachlässigt, da **K3** auch in der TMG-Variante erhalten wurde und isostrukturell ist. Der Komplex von *van Koten et al.* weist ebenfalls einen aromatischen Liganden auf, jedoch ergibt sich hier wiederum eine syn-Anordnung der Liganden.

Abbildung 44 zeigt einen Vergleich der beiden dreikernigen Kupferkomplexe mit ausgewählten Bindungslängen ($[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$, rechts) und ($[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{Et}}\text{S})_3]$, links). Auffällig sind die signifikant kürzeren Cu-Cu-Abstände der aromatischen Variante mit durchschnittlich 2.670 zu 2.811 Å in der aliphatischen Variante. Zudem existiert ein längerer Cu-Cu-Abstand mit 2.749 Å

in $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$, wobei die anderen beiden vergleichbar lang sind. Ansonsten unterscheiden sich die Bindungslängen nicht bemerkenswert. Anzumerken ist der kleinere Torsionswinkel der aromatischen Einheit mit ungefähr 3° (Anti-Form) zu den 54° in der Syn-Form. Das ist aber auch zu erwarten, aufgrund des aromatischen Systems und der damit verbundenen Rigidität dieser Gruppe.

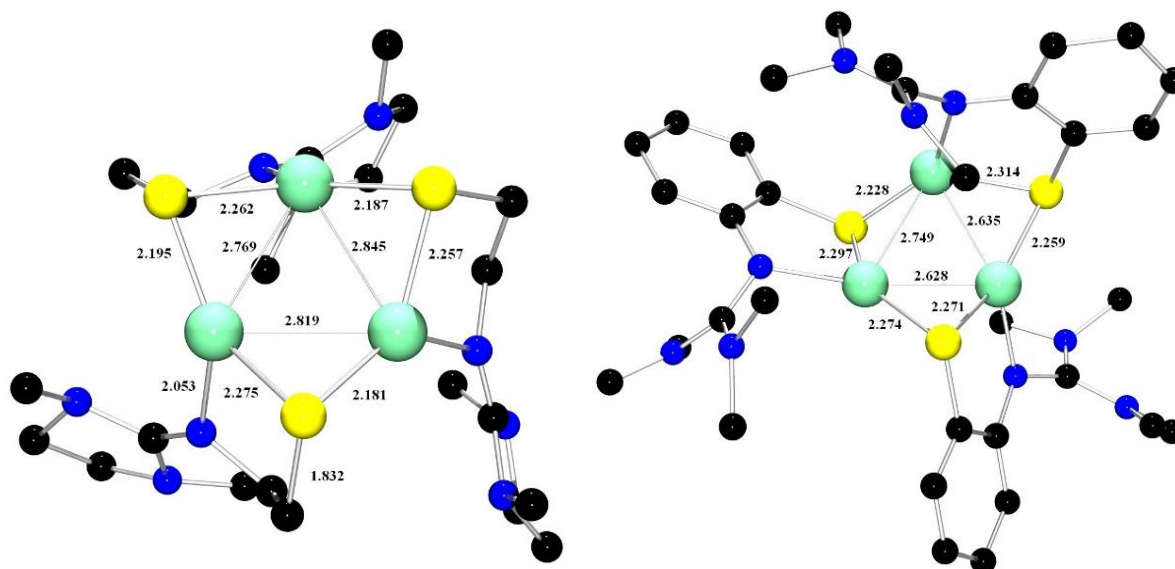


Abbildung 44: Vergleich der beiden dreikernigen Kupferkomplexe mit ausgewählten Bindungslängen von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ **K3** (links) und $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ (rechts). Darstellung ohne H-Atome.

Um die Unterschiede in den Strukturen zu verstehen und die Gründe für die andere Anordnung der Liganden zu bestimmen, wurden DFT-Rechnungen zu den verschiedenen Konformeren durchgeführt. Die Ausgangsgeometrie der Syn-Form von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ wurde aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erzeugt. Für die Anti-Form wurde die Struktur der Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ zugrunde gelegt und der Phenylring durch eine Ethylen-Einheit ersetzt. Zusätzlich wurde auch die Guanidin-Funktion angepasst.

Zunächst muss jedoch ein Benchmarking der Komplexe durchgeführt werden. Symmetrie wurde, falls vorhanden, genutzt. Dazu wurde die Syn-Form **K3** mit verschiedenen ausgewählten Kombinationen aus Funktionalen und Basissätzen berechnet und die Werte verglichen. Tabelle 8 zeigt einen Ausschnitt dieses Vergleiches mit Referenz auf die Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Der *Pople*-Basissatz überschätzt massiv die Cu-Cu-Abstände. Bessere Ergebnisse werden hier generell mit den Basissätzen von *Ahlrichs* auf *triple-zeta*-Niveau erzielt. Am besten passt, ähnlich wie bei **K1**, das Funktional TPSSh, jedoch hier mit dem Basissatz def2-TZVP. Dieses unterschätzt zwar leicht den Cu-Cu-Abstand, jedoch passen die übrigen Werte in Relation zum Rechenaufwand, sehr gut. In Frage kommt noch das klassische B3LYP, jedoch werden hier beispielsweise die Cu-N-Abstände massiv zu hoch vorhergesagt.

Tabelle 8: Vergleich ausgewählter Basissätze und Funktionale mit den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3 (Syn-Form).

	$[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3	TPSSh 6-311G(d)	TPSSh def2-TZVP	B3LYP def2-TZVP
Längen [Å]				
Cu-N _{Imin}	2.055	1.966	2.161	2.242
Cu-S	2.265	2.292	2.245	2.268
N _{Imin} -C _{Gua}	1.292	1.296	1.288	1.283
C _{Gua} -N _{Amin}	1.383	1.397	1.394	1.396
Cu-Cu	2.811	3.218	2.716	2.913
Winkel [°]				
N-C-C-S-Torsion	54.89	62.70	54.49	54.54
N-Cu-S-Chelat	90.53	91.81	88.67	87.80
Parameter ρ	0.934	0.928	0.923	0.919

Das gleiche Prozedere wurde ebenfalls mit der theoretischen Anti-Form durchgeführt. Tabelle 9 zeigt die gleichen Kombinationen aus Basissatz und Funktional wie bereits bei der Syn-Form. Als Referenz sind die Daten der Struktur von $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ mit dem aromatischen Spacer dargestellt. In Relation zur Literaturverbindung verhält sich ebenfalls die Kombination TPSSh/def2-TZVP in Bezug auf die Bindungsparameter am besten.

Tabelle 9: Vergleich ausgewählter Basissätze und Funktionale des berechneten aliphatischen Liganden (DMEG) mit den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ Kristall K3 (Anti-Form).

	TPSSh 6-311G(d)	TPSSh def2-TZVP	B3LYP def2-TZVP	$[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ Kristall
Längen [Å]				
Cu-N _{Imin}	1.932	2.118	2.266	2.057
Cu-S	2.316	2.263	2.279	2.273
N _{Imin} -C _{Gua}	1.307	1.294	1.285	1.341
C _{Gua} -N _{Amin}	1.384	1.384	1.394	1.368
Cu-Cu	3.169	2.615	2.771	2.670
Winkel [°]				
N-C-C-S-Torsion	58.10	55.68	56.36	3.18
N-Cu-S-Chelat	89.90	89.78	87.92	88.64
Parameter ρ	0.944	0.935	0.922	0.980

Erkennbar ist, dass für die Anti-Form auch kürzere Cu-Cu-Abstände von 2.615 zu 2.716 Å in der Syn-Form vorausgesagt werden. Die Cu-S-Abstände bleiben zudem ebenfalls im gleichen Bereich mit 2.263 (anti) zu 2.245 Å (syn). Übrige Bindungsparameter bleiben vergleichbar. In Abbildung 45 ist eine Gegenüberstellung der beiden berechneten Strukturen zu finden. Links sind die Syn-Form mit der typischen Sesselkonformation und rechts die Anti-Form mit der abweichenden Anordnung der Kupferatome des Liganden abgebildet.

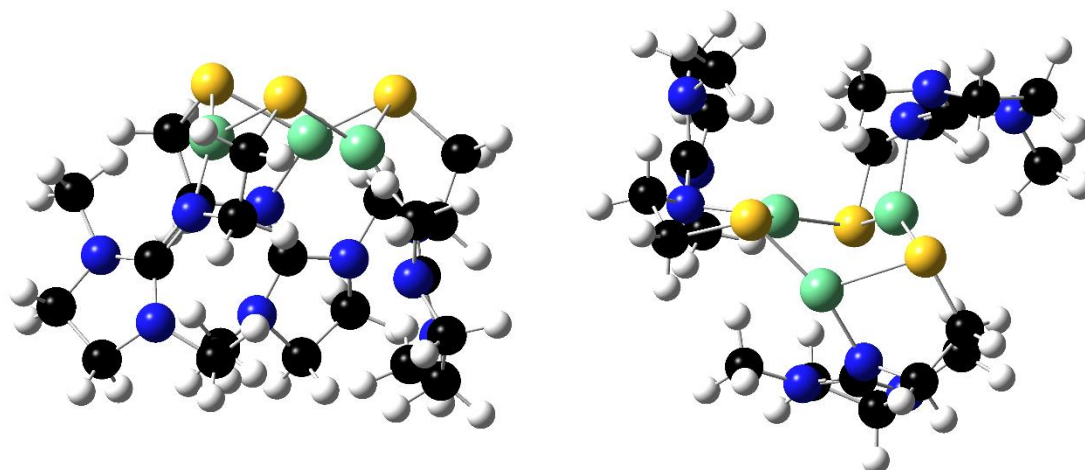


Abbildung 45: DFT-Struktur von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ in der Syn-Form (links, real) und der Anti-Form (rechts, artifiziell). TPSSh/def2-TZVP.

Da beide Konformationen die gleiche Summenformel besitzen, sind die Energien direkt untereinander vergleichbar. Nachfolgende Tabelle zeigt diese Energien des relaxierten Grundzustandes. Die Syn-Form ist energetisch günstiger und das mit rund 18.2 kJ/mol gegenüber der Anti-Form. Andere Basissätze und Funktionale bestätigen diesen Trend. Damit stimmt das berechnete Konformer auch mit dem experimentellen Ergebnis überein.

Tabelle 10: Berechnete Energien des relaxierten Grundzustandes von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$. TPSSh/def2-TZVP.

$[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ TPSSh/def2-TZVP [Hartree]	
Syn (Kristall)	Anti
-7435.35181781	-7435.34489823
$\Delta E = 0.00691958 = 18.2 \text{ kJ/mol}$	

Um die Gründe hierfür zu verstehen, müssen die wechselwirkenden Orbitale betrachtet werden. Abbildung 46 zeigt eine Auswahl besetzter Grenzorbitale der Syn-Form von **K3**. Besonders beim HOMO-5 wird deutlich, dass die Sesselkonformation sehr günstig für Wechselwirkungen der Orbitale ist. Die Farben spiegeln das Vorzeichen der Wellenfunktion wider und gleichfarbige Molekül-Orbitale deuten attraktive Wechselwirkungen an. Die *d*-Orbitale zeigen alle in

eine Richtung und bilden somit ein Dreieck bezüglich ihrer Überlappung der Wellenfunktion. Diese Anordnung ist bei der Anti-Konformation so nicht möglich und es findet sich in den Grenzorbitalen kein vergleichbar aussehendes Orbital. Auch das HOMO und das HOMO-2 zeigen symmetrische Wechselwirkungen der d -Orbitale des Kupfers mit den p -Orbitalen des Schwefels. Ähnlich aussehende Orbitale sind auch in der Anti-Form zu finden, jedoch ist deren Ausrichtung nicht symmetrisch, sodass die Überlappung der Orbitale nicht maximal ist. Damit ist die Syn-Form energetisch günstiger.

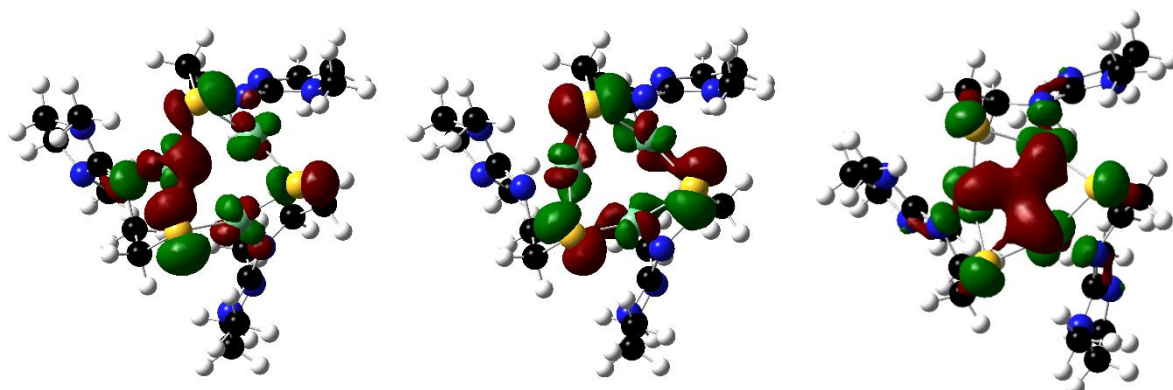


Abbildung 46: Auswahl besetzter Grenzorbitale der dreikernigen Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{tS}})_3]$ (real) in der Syn-Form. TPSSh/def2-TZVP. Isovalue $0.035 \text{ e}/\text{au}^3$. Links HOMO, in der Mitte HOMO-2 und rechts HOMO-5.

Die Frage ist jedoch, warum auch die Anti-Form gebildet wird. Dazu wurde auch das entsprechende Syn-Konformer der aromatischen Variante berechnet. Dabei ist auffällig, dass dieses in den Dimensionen (Abbildung 47 rechts) deutlich flacher ist, als das entsprechende aliphatische Konformer. Die Cu-Cu-Abstände betragen hier durchschnittlich 2.654 \AA . Elektrostatische Wechselwirkungen des aromatischen Ringes zu den Guanidin-Funktionen sind in dieser Anordnung deutlich größer. So sind diese beiden Gruppen um durchschnittlich 0.7 \AA enger zusammen, was energetisch ungünstiger ist, als in der vergleichbaren Anti-Konformation. Ähnliches gilt für den Vergleich beider Syn-Anordnungen der aromatischen und aliphatischen Verbindungen. Dadurch maximieren sich sterische Effekte, welches zu ungünstigeren Energien des Grundzustandes führt. Damit erklärt sich die Bildung spezieller Anordnungen im Kristall.

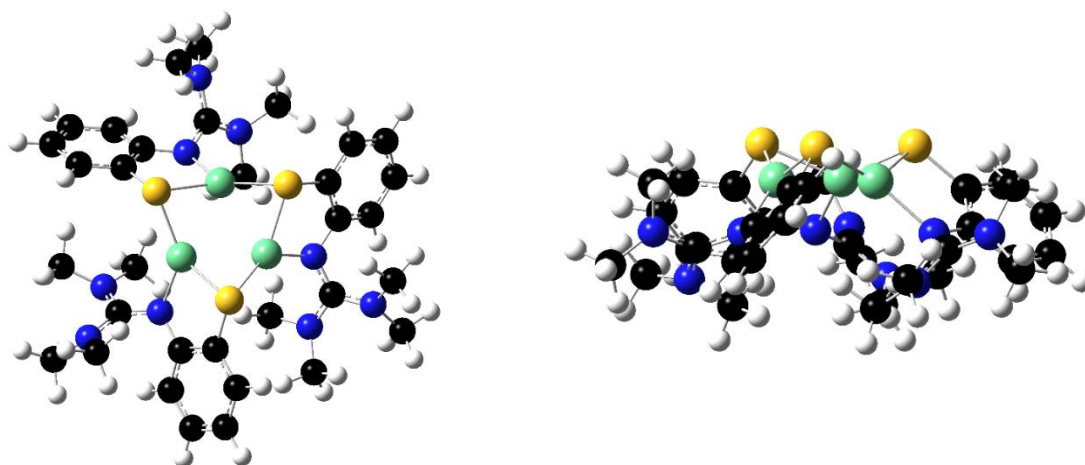


Abbildung 47: Berechnete Syn-Anordnung von $[\text{Cu}_3(\text{TMGPPhS})_3]$. TPSSh/def2-TZVP, artifiziell.

Um die Probe zu machen, welche Anordnung für die aromatischen Varianten stabiler ist, können wieder die Energien miteinander verglichen werden. Nachfolgende Tabelle zeigt das Ergebnis. Die Anti-Anordnung, also die Geometrie aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist um ca. 16.4 kJ/mol stabiler bei diesem Basissatz und Funktional. Das bestätigt auch hier das experimentelle Ergebnis.

Tabelle 11: Berechnete Energien des relaxierten Grundzustandes von $[\text{Cu}_3(\text{TMGPPhS})_3]$. TPSSh/def2-TZVP.

$[\text{Cu}_3(\text{TMGPPhS})_3]$ TPSSh/def2-TZVP [Hartree]	
Syn	Anti (Kristall)
-7896.44728028	-7896.45352487
$\Delta E = 0.00624459 = 16.4 \text{ kJ/mol}$	

Zusätzlich wurden TD-DFT-Rechnungen zur Analyse des optischen Spektrums durchgeführt. Abbildung 48 zeigt zwei berechnete Spektren mit dem B3LYP-Funktional auf *triple-zeta*-Niveau. Vergleicht man diese beiden Spektren, so besitzen beide ähnliche Charakteristika. Nur beim 6-311G(d)-Basissatz ist eine weitere Bande bei ungefähr 350 nm zu finden. Diese erscheint nicht bei der Berechnung mit dem *Ahlrichs*-Basissatz.

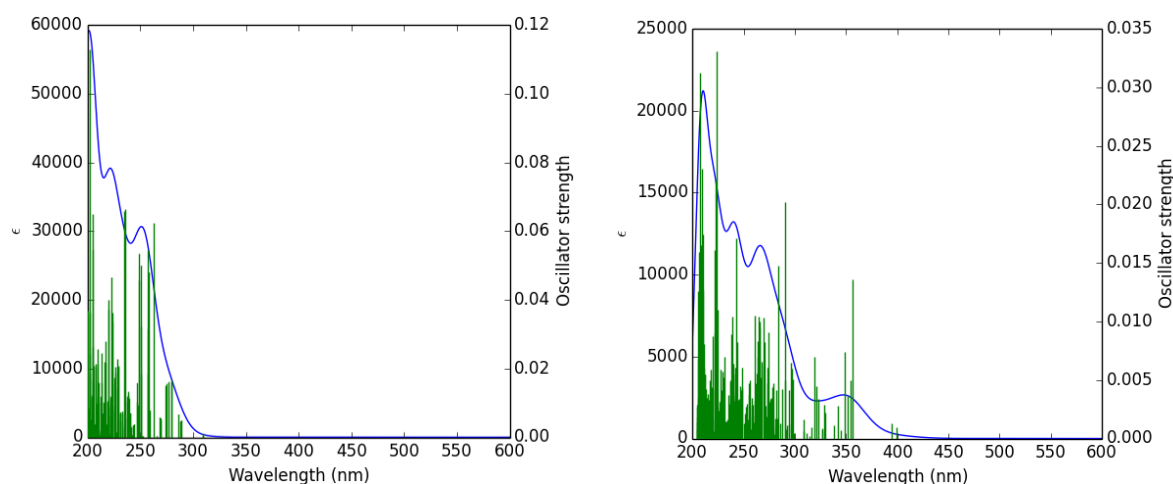


Abbildung 48: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{DMEGetS})_3]$. B3LYP/ def2-TZVP (links) und B3LYP-6-311G(d) (rechts) mit jeweils 250 berechneten Übergängen.

Zur weiteren Diskussion der Ergebnisse ist zusätzlich auch ein optisches Spektrum mit dem TPSSh-Funktional dargestellt (Abbildung 49). Hier existiert eine ähnliche Bande knapp oberhalb von 370 nm. Um die Ergebnisse bewerten zu können, muss das experimentelle Spektrum zum Vergleich herangezogen werden.

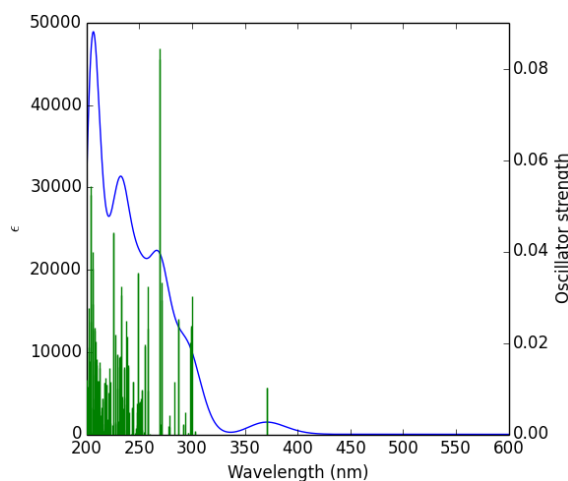


Abbildung 49: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{DMEGetS})_3]$. TPSSh/def2-TZVP. 250 Übergänge. Mit Lösungsmittelmodell PCM=DCM.

Abbildung 50 zeigt das experimentelle Spektrum in verschiedenen Konzentrationen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Zu erkennen ist eine Schulter im Spektrum bei ungefähr 350 nm. Die Absorption im Bereich davor steigt schnell an. Dies impliziert hohe molare Extinktionskoeffizienten, die auch durch die DFT vorausgesagt werden. Selbst bei hohen Verdünnungen kann dieser Bereich nicht weiter differenziert werden. Abschließend zu bewerten ist das Spektrum mit zahlreichen $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Liganden im UV-Bereich des Spektrums. Darunter finden sich zudem auch Cu-Thiolat-Übergänge, die jedoch deutlich in der

Unterzahl sind. Die Verbindung ist farblos und wird von der DFT bestätigt. Tendenziell am besten beschreibt die B3LYP/6-311G(d)-Kombination das experimentelle Spektrum.

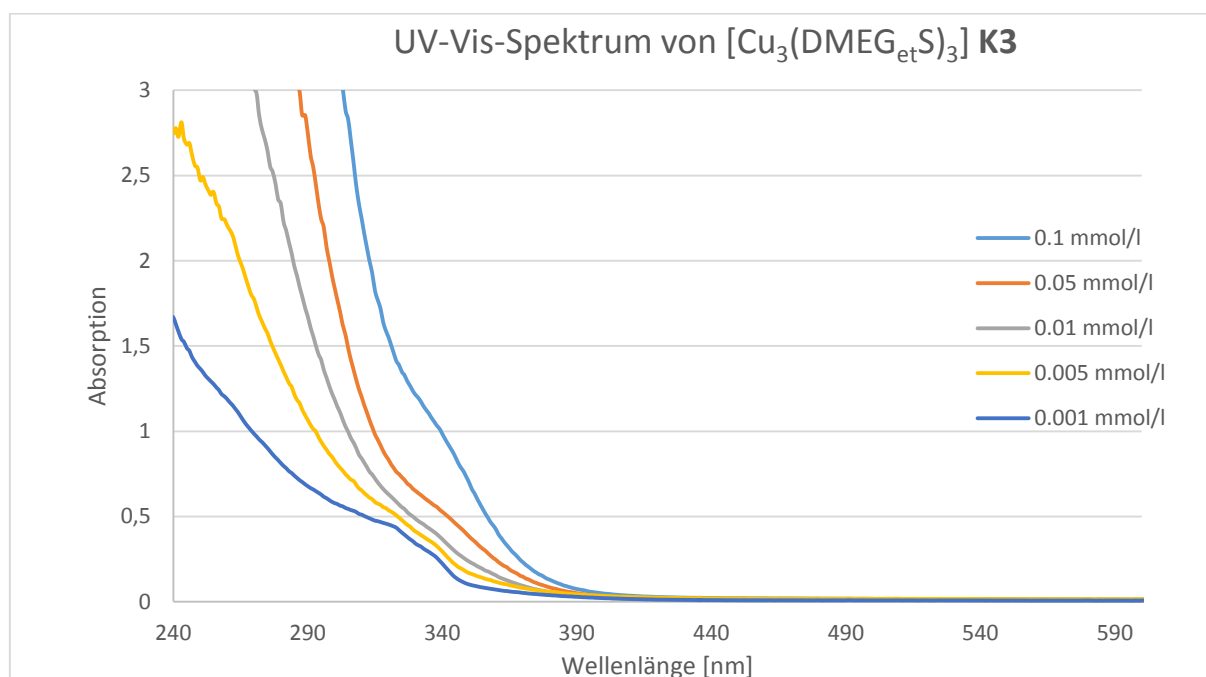


Abbildung 50: UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3 in Dichlormethan bei Raumtemperatur in verschiedenen Konzentrationen.

3.5 Der 11-kernige Cluster-Komplex $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ K4

Neben dem einkernigen Kupfer(I)-Komplex **K1**, der durch die 1:1 Umsetzung von $\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3$ mit CuBr bei Raumtemperatur erhalten wurde, konnte durch Erhitzen der Reaktionslösung für 30 Minuten in Acetonitril und mit einem geringen Überschuss CuBr (1,3-fach), der undekanukleare Kupfercluster $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ (**K4**) isoliert werden. Ein anderer Syntheseweg ist die reduktive Spaltung der Disulfid-Bindung in $(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_2$ mit K-Selectrid und einem ebenfalls 1,3-fachen Überschuss des Metallsalzes. Dadurch reagiert das zunächst entstandene Thiolat mit Kupfer(I)-Bromid und führt zur Clusterbildung. Es konnten farblose Kristalle gewonnen werden, wobei die Ausbeute bezogen auf Ligand im einstelligen Prozentbereich liegt. Die Verbindung wurde durch beide Routen synthetisiert, wobei stets nur eine geringe Menge sehr kleiner Kristalle erhalten werden konnte. Die Hauptprodukte sind viel mehr, entweder die einkernige Verbindung **K1**, wenn man vom Trityl-Liganden ausgeht oder

K3, ausgehend von der betreffenden Disulfid-Spezies. Leider konnte eine entsprechende Struktur nicht mit der DMEG-Variante erhalten werden.

Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ (**K4**) ist in Abbildung 51 dargestellt. Der Cu-Cluster kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Zellparametern: $a=13.491(4)$ (1), $b=30.438(4)$ und $c=21.271(4)$ Å; $\beta=91.93(2)^\circ$. Die Struktur beinhaltet vier fehlgeordnete Acetonitril-Moleküle und eine zwölfte Kupfer- und eine Brom-Position, die beide nur zu ca. 23 % besetzt sind. Die Fehlordnung im Cluster-Komplex erfolgt durch eine Bromid-Verteilung über sechs unabhängige kristallographische Positionen, wobei die an das betreffende Bromid gebundenen Kupferatome ebenfalls von dieser Fehlordnung betroffen sind. Die Differenz zur Vollbesetzung dieser kristallographisch unterbesetzten Position im Kristall wird durch ein fehlgeordnetes Acetonitril-Molekül an der Stelle ausgeglichen. Daraus ergibt sich zudem eine Benachteiligung dieser Positionen und führt aber gleichzeitig auch zu einer Verminderung der Besetzung der übrigen Kupfer- und Bromlagen um ca. 5 %. Die Summe der Kupferlagen ergibt ziemlich exakt 11, was gegen einen durchaus möglichen 12-kernigen Cluster-Komplex bzw. gegen eine Mischung eines 11- und 12-Kerners spricht.

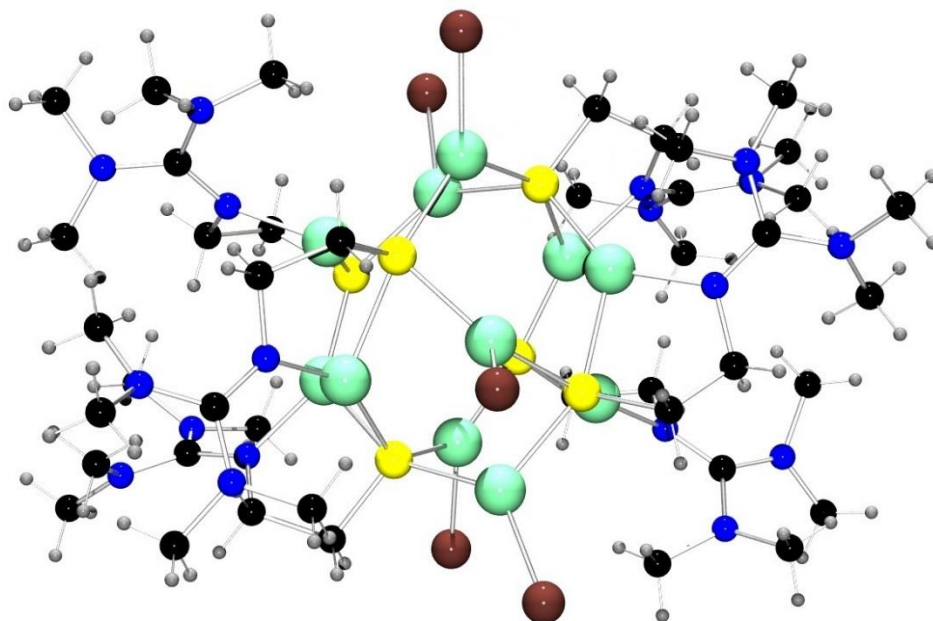


Abbildung 51: Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ **K4**.

Eine mechanistische Erklärung dieser Struktur beinhaltet zunächst die Abspaltung der Tritylgruppe des Liganden, sodass sich das Thiolat $\text{TMG}_{\text{et}}\text{S}^-$ bildet. Diese Abspaltung der Tritylgruppe kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Bei der heterolytischen Spaltung der Thioether-Bindung entstehen ein Thiolat-Anion und ein Trityl-Kation. Das Kation ist aufgrund der

aromatischen Ringe in der Lage, Ladung zu kompensieren und somit das Kation zu stabilisieren. Diese kationische Trityl-Spezies wird wahrscheinlich durch das eingesetzte Bromid als CPh_3Br abgefangen und bleibt gelöst in der Mutterlauge. Die andere Möglichkeit ist eine homolytische Spaltung, was einen Mechanismus über Radikalstufen impliziert. Der Grund für die Spaltung ist die erhöhte Reaktionstemperatur, da bei Raumtemperatur der mononukleare Komplex **K1** erhalten wird. Beim Disulfid-Liganden erfolgt die Bildung des Kaliumthiolates durch K-Selectrid,^[114,152] wonach höchstwahrscheinlich auch beim Thioether-Liganden eine heterolytische Spaltung zu einem Thiolat zu erwarten ist.

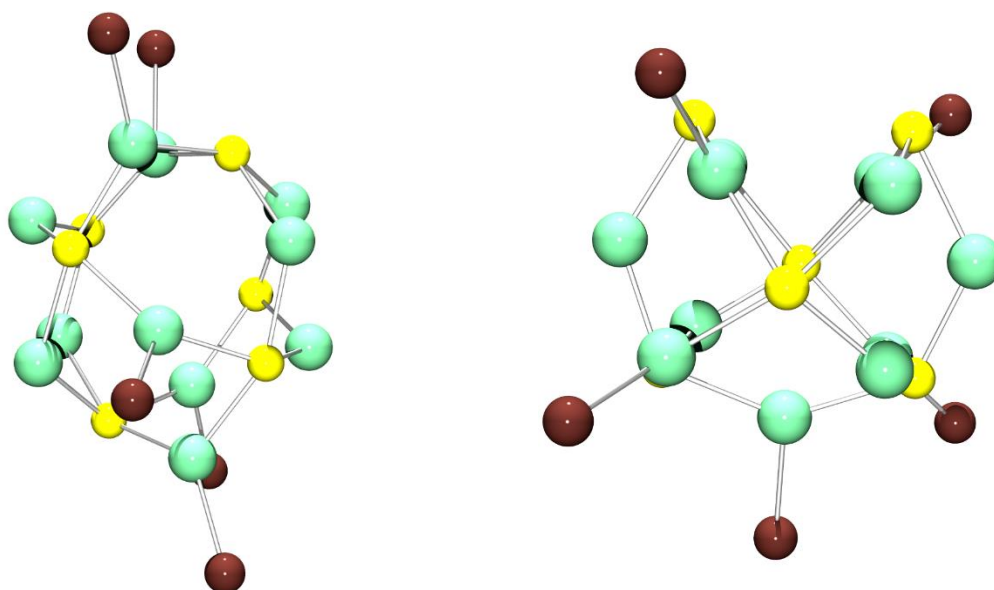


Abbildung 52: Cu-S-Br-Gerüste von **K4** in verschiedenen Ansichten.

Abbildung 52 zeigt eine Darstellung der Cu-S-Br-Gerüste von **K4** in verschiedenen Ansichten. Die Struktur des undekanuklearen Kupfer(I)-Clustermoleküls $[\text{Cu}_{11}(\text{TMGeS})_6\text{Br}_5]$ gestaltet sich folgendermaßen: Die Kupfer- und Schwefelatome definieren zwei ineinander verschachtelte Käfigstrukturen. Die sechs Schwefelatome bilden ein verzerrtes Oktaeder. Die Abstände zu den jeweils gegenüberliegenden S-Atomen des Gerüsts betragen im Durchschnitt 5.624 \AA , wodurch auch die Größe des S-Gerüsts beschrieben wird. Die Kupferatome sind in diesem Molekül als verzerrter Defekt-Kuboktaeder angeordnet. Durch die Besetzung der zwölften kristallographisch unterbesetzten Position würde die Struktur zu einem regulären Kuboktaeder ergänzt werden. Die Schwefelatome befinden sich über den quadratischen Flächen, die durch den Cu-Defekt-Kuboktaeder bestimmt werden. Diese Struktur leitet sich von den bekannten $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}$ -Clustern der Phase 2.33 ab (Anti-Typ).^[171] Die 11-kernige Form enthält bedingt durch die fehlende Kupfer-Position zwei unterschiedliche Formen der Schwefel-Verbrückung. Es existieren vier μ_4 - und zwei μ_3 - verbrückende Schwefelatome in der Struktur. Eine μ_3 -

Verbrückung von Thiolaten ist in Komplexverbindungen relativ selten^[172], wohingegen eine symmetrische Verbrückung über μ_4 -Thiolat-Schwefel noch seltener ist.^[173–175] Eine gemischte Form beider Verknüpfungsmodi existiert in der Literatur in nur sehr geringer Anzahl. Ein Beispiel wurde von *Wu et al.* unter solvothermalen Bedingungen von 140°C und hohem Druck hergestellt. Diese Struktur besitzt ebenfalls μ_3 - und μ_4 -Schwefelatome und ist 12-kernig, jedoch sind die Schwefelatome durch Methylgruppen terminiert und nicht durch einen komplexen organischen Liganden mit zusätzlichen Donorfunktionen.^[174]

Der Cluster-Komplex ist formal neutral. Die Oxidationsstufe der Kupferatome in $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ beträgt +1. Die positiven Ladungen werden durch die fünf terminal gebundenen Bromidatome und die Thiolat-Liganden kompensiert. Durch die unterschiedliche Koordination ergeben sich verschiedene Kupferatome in der Verbindung. Zum einen gibt es Kupferatome mit Bromid-Koordination und zum anderen Kupferatome, die keine Bindung zu Bromidatomen haben und einen N_2S -Donorsatz vom organischen Liganden besitzen. Die Koordinationsgeometrie des Metallatoms ist bei diesem Satz trigonal-planar, ähnlich wie in **K1**. Die Abstände der Kupferatome zueinander liegen im Bereich von 2.729 bis ca. 3.111 Å, und im Durchschnitt liegen sie bei ca. 2.911 Å. Ferner gibt es durch die starke Verzerrung des Gerüsts drei größere Kupfer-Kupfer-Abstände. Diese liegen im Bereich von 3.4 bis 3.5 Å. Der Bisswinkel des Thiolat-Liganden liegt im Bereich von ca. 89° und ist vergleichbar mit den in dieser Arbeit vorgestellten einkernigen Kupferkomplexen. Die Bindungslänge der Kupferatome zum Thiolat liegen im Bereich von 2.157 bis 2.315 Å mit im Mittel 2.260 Å. Die Bindung zum Imin-Stickstoff des Guanidins ist durchschnittlich 1.982 Å lang. Diese Cu-S-Abstände sind nur unwesentlich kürzer als die Abstände im einkernigen Kupfer(I)-Chelat-Komplex $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ **K1**, wohingegen die Bindungslängen der Cu-N-Bindungen in **K4** um durchschnittlich 0.05 Å etwas größer sind. Die Torsionswinkel (N-C-C-S) liegen im Bereich von 52.69 bis 62.89° und sind damit signifikant größer als die Torsionswinkel bei **K1** mit 49.49°. Ein Grund können Wechselwirkungen der sechs Liganden untereinander oder Packungseffekte im Kristall sein. Der Mittelwert der Cu-Br-Bindungen in **K4** liegt bei 2.351 Å. Die Bromatome bilden schwache H-Brücken zu den Methylgruppen des Guanidins mit einem Abstand von ca. 2.9 Å aus. Die formale Doppelbindung der Guanidin-Einheit ist gemittelt über alle sechs Liganden 1.312 Å lang und nur unwesentlich kürzer als die C-N_{Amin}-Bindung mit 1.352 Å. Damit ergibt sich ein etwas höherer ρ -Wert von 0.971 zu 0.961 bei **K1**. Demzufolge besitzen die Guanidine im Cluster **K4** einen etwas geringeren Doppelbindungsanteil der Iminfunktion.

Die Bromatome bilden eine Ebene senkrecht durch den Kupfer-Schwefelkern und teilen somit jeweils drei Liganden und drei-Kupferatome voneinander, die für sich einen $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Ring bilden. Die jeweils drei Kupferatome bilden für sich genommen wiederum eine Ebene. Abbildung 53 verdeutlicht diese Ebenen. Die mittlere Ebene (blau) liegt nahezu perfekt in der Mitte mit Abständen zu den Cu_3 -Ebenen (rot) von 2.435 und 2.423 Å.

Betrachtet man den Cluster $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ **K4** zusammenfassend, so lässt dieser sich beschreiben als zwei ineinander liegende verzerrte Käfigstrukturen mit einem S_6 -Oktaeder und einem Cu_{11} -Defekt-Kuboktaeder. Die Koordinationseigenschaften des Moleküls sind somit extrem spannend. Die wichtigsten Bindungsparameter von **K4** sind zusammenfassend in Tabelle 12 dargestellt. Zusätzlich wurden theoretische Rechnungen auf Grundlage der DFT zu diesem Komplex durchgeführt. Diese beinhalten eine Geometrieoptimierung und somit das Testen verschiedener Funktionale. Viel spannender ist jedoch die Frage, ob zu der Defekt-Kuboktaeder-Struktur auch eine reguläre Kuboktaeder-Struktur mit einem demzufolge zusätzlichen Kupferatom existieren kann. Die Werte der Berechnungen sind ebenfalls in der Tabelle zu finden.

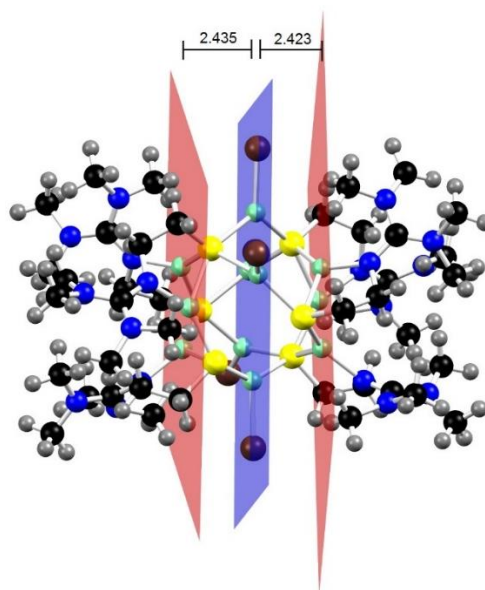


Abbildung 53: Darstellung des 11-kernigen Komplexes **K4** mit eingezeichneten farbigen Ebenen.

Die kristallographisch bestimmte 11-kernige Struktur und die mögliche 12-kernige Struktur mit einer Vollbesetzung der kristallographisch nur zu 23% besetzten letzten Kupfer-Bromid-Position, wurden durch theoretische Berechnungen untersucht. Die Startgeometrien wurden aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse generiert und für den 12-Kerner wurde die unterbesetzte Position durch eine entsprechende Metall-Ion-Einheit ergänzt. Eine Übersicht über ausgewählte Rechnungen ist in Tabelle 12 zu finden. Synthetisch wurde versucht zu einer dodekanuklearen

Struktur zu kommen, indem **K4** mit einem 1/12 äquivalent zusätzlichem Kupferbromid umgesetzt wurde. Dabei konnte jedoch kein charakterisierungsfähiges Produkt erhalten werden.

Tabelle 12: Ausgesuchte Abstände und Winkel von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ K4

	Kristall	BP86/def2-TZVP	TPSSh/def2-TZVP	TPSSh/6-311G(d)
Abstände [Å]				
Cu-Br	2.351	2.390	2.374	2.365
Cu-N _{imin}	1.982	2.020	2.040	1.920
Cu-S	2.260	2.283	2.270	2.296
N _{imin} -C _{Gua}	1.312	1.320	1.310	1.312
C _{Gua} -N _{Amin}	1.352	1.380	1.372	1.376
Cu-Cu	2.911 (2.73-3.11)	3.046 (2.70-3.43)	2.956 (2.71-3.27)	2.968 (2.44-3.52)
Winkel [°]				
N-C-C-S-Torsion	57.25	54.94	55.47	62.49
N-Cu-S-Chelat	89.83	89.44	88.67	89.81
Parameter ρ	0.971	0.957	0.944	0.953

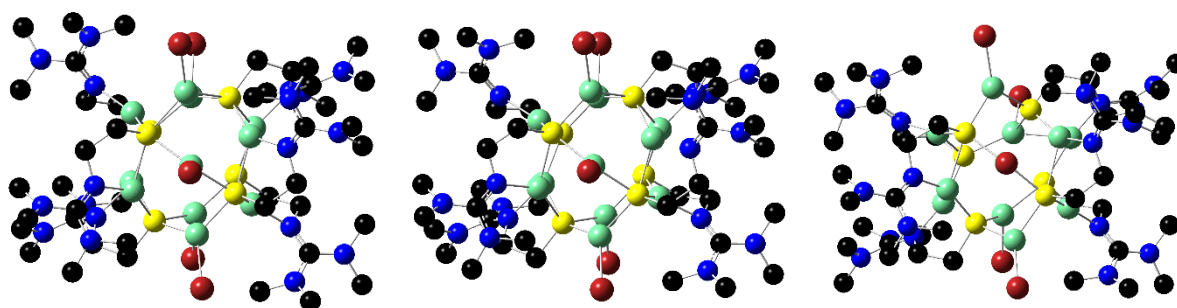


Abbildung 54: DFT optimierte Strukturen von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ (BP86/def2-TZVP links, TPSSh/def2-TZVP Mitte, TPSSh/6-311G(d) rechts).

Abbildung 54 zeigt die verschiedenen Moleküle nach der Geometrieoptimierung. Def2-TZVP zeigt die besten Übereinstimmungen mit der Kristallstruktur und auch die Geometrie sieht symmetrisch und nahezu identisch mit der experimentellen Bestimmung aus. Bei der Kombination aus TPSSh/6-311G(d) sind zwar einigermaßen zufriedenstellende Bindungsparameter erhalten worden, jedoch besonders der Cu-Cu-Abstand zeigt Schwankungen in den Abständen von 2.44 bis 3.52 Å. Beim Betrachten der Molekülgeometrie macht sich zudem eine deutliche Verzerrung bemerkbar. Damit ist diese Kombination ungeeignet für die Beschreibung bzw. die DFT sagt die Molekülstruktur falsch voraus. Die beste Performance in Bezug auf die

Cu-S und Cu-Cu-Abstände wurde mit der Kombination aus TPSSh/def2-TZVP erhalten. Das Hybrid-Funktional B3LYP wurde zwar ebenfalls verwendet, überschätzt jedoch die Cu-S- und Cu-Cu-Abstände und wird deshalb für Geometrieoptimierungen hier nicht weiter aufgeführt.

Weiterhin wurden auch TD-DFT-Rechnungen auf *double-zeta*-Niveau durchgeführt. Aufgrund der hohen Anzahl der Atome und der vielen elektronenreichen Kupfer- und Bromatome sind *triple-zeta*-Rechnungen für eine adäquate Anzahl optischer Übergänge sehr rechenintensiv. Abbildung 55 zeigt ein optisches Spektrum der Verbindung mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem *split-valence*-Basissatz def2-SVP mit 500 Übergängen. Dabei zeichnen sich eine Bande bei ungefähr 250 nm mit einem sehr hohen Extinktionskoeffizienten und zwei weitere Features bei ungefähr 300 nm und 350 nm aus. Das Spektrum ist nahezu 1:1 vergleichbar mit dem einkernigen und dem entsprechenden dreikernigen Komplex. Aufgrund der Tatsache, dass diese Komplexe farblos sind und der dreikernige Komplex zusammen mit dem 11-kernigen Komplex anfällt, konnte kein separates UV-Vis-Spektrum dieser Verbindung aufgenommen werden. Zudem unterscheiden sich die berechneten Übergänge kaum voneinander und die Substanzen sind bis auf **K1**, das bei hoher Konzentration leicht gelblich ist, allesamt farblos.

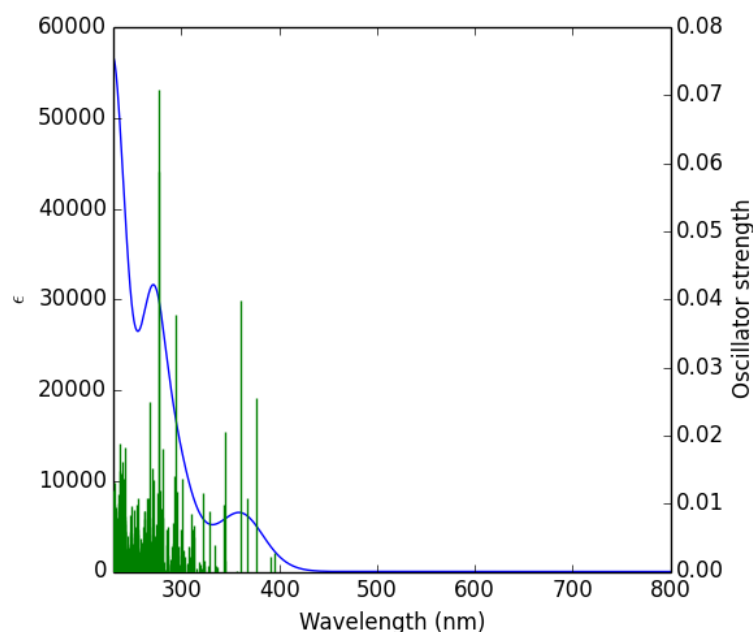


Abbildung 55: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMGeS})_6\text{Br}_5]$ **K4**. B3LYP/def2-svp, 500 Übergänge.

Leider kann keine endgültige Aussage über eine etwaige 12-kernige Struktur getroffen werden. Ausgegangen wurde von einer Vollbesetzung aller Position für die Anfangsgeometrie. Eine zusätzliche Anfangsgeometrie wurde durch Bildung eines regelmäßigen Kuboktaeders erzeugt.

Ausschließlich mit dem *double-zeta*-Basissatz 6-31G(d) und TPSSh konvergierte die Struktur. Diese zeigt jedoch eine große Abweichung von der Anfangsgeometrie und beschreibt damit die Struktur nicht akkurat. *Triple-zeta*-Basissätze (6-311G(d), 6-311+G(d), def2-TZVP, cc-PVTZ) mit B3LYP, TPSSh, B3PW91 oder BP86 haben Konvergenzprobleme. Bei keinen dieser Kombination konnte also ein Minimum auf der Potentialhyperfläche mit normalen Konvergenzkriterien gefunden werden. Das kann ein Zeichen dafür sein, dass die Struktur so nicht existiert bzw. die Anfangsgeometrie unzureichend ist. Daher kann eine finale Aussage nicht getroffen werden und bedarf weiterer theoretischer sowie experimenteller Untersuchungen.

3.5.1 Vergleich mit der Literatur

11-kernige Strukturen sind in der Literatur von Kupfer nicht zu finden. Jedoch gibt es einige 12-kernige Verbindungen mit ähnlichen Strukturmotiven wie **K4**. Also 12 Kupferatome, die sich kuboktaedrisch anordnen und durchdrungen sind von einem Schwefel-Oktaeder. In der Strukturdiskussion wurde bereits auf die Nb₆Cl₁₂-Cluster der Phase 2.33 (Anti-Typ) hingewiesen, von denen sich dieses Strukturmotiv ableitet. *Fenske et al.* synthetisierten eine Reihe von Clusterverbindungen mit kuboktaedrischer Anordnung der Cu-Atome und mit oktaedrischer Schwefel- oder Selen-Verknüpfung.^[176] Jedoch erfolgt die Verbrückung über anorganischen Schwefel bzw. Selen und ist deshalb nicht explizit vergleichbar mit **K4**.

Strukturen mit Thiolat-Verbrückung sind selten in der Literatur. Abbildung 56 zeigt zwei Verbindungen von *Parish* und einen mit Ferrocen-basierten Diphosphan-Liganden stabilisierten Kupfer(I)-Cluster der allgemeinen Formel: [Cu₁₂(μ₄-S)₆(μ-dppf)₄] (dppf=1,1'-bis(diphenylphosphino)Ferrocen) von *Corrigan et al.*, der jedoch auch anorganische Schwefelatome enthält. Von *Li et al.* existiert ein Koordinationspolymer mit über Cyanid-Linker verknüpften Cu₁₂S₆-Einheiten. Die S-Atome sind in dieser Struktur ebenfalls μ₄-verbrückt, jedoch konnte eine einzelne dieser Einheiten nicht isoliert werden.^[175]

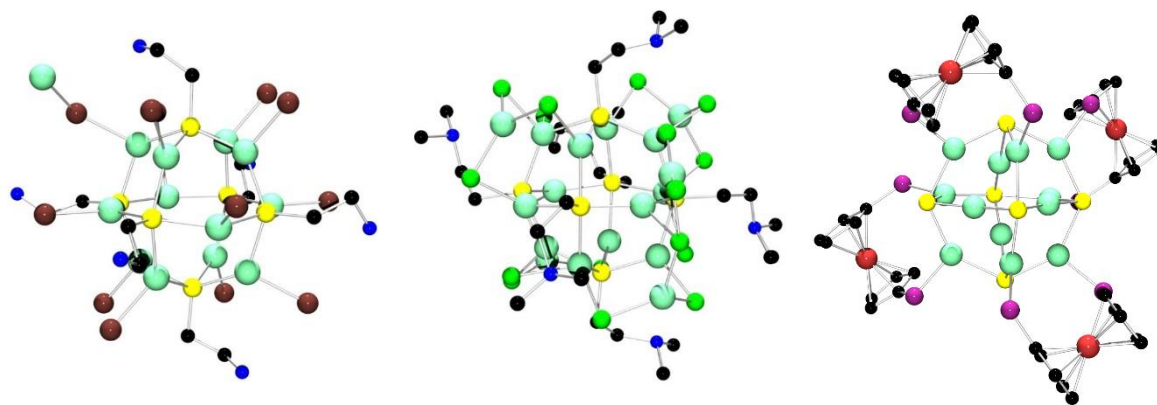


Abbildung 56: Kristallstruktur der Kupfer(I)-Thiolat-Cluster **P1** und **P2** von *Parish et al.* (links und Mitte)^[173] und der mit Ferrocen-basierten Diphosphan-Liganden stabilisierte Kupfer(I)-Cluster **C1** von *Corrigan et al.* (rechts, Ph-Gruppen und H-Atome der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet)^[177].

Bei den Komplexen von *Parish* ist der organische Thiolat-Ligand im Fall von $[\text{Cu}_{13}(\text{S}_{\text{et}}\text{NH}_3)_6\text{Br}_{13}]$ (**P1**) Cysteamin mit seinem zwitterionischen Charakter. Diese Verbindung ist wieder ein Koordinationspolymer und die Verknüpfung erfolgt über das 13. Cu-Atom in der Verbindung bzw. über das entsprechende Bromid. Die zweite Verbindung $[\text{Cu}_{17}(\text{S}_{\text{et}}\text{N}(\text{CH}_3)_2)_6\text{Cl}_{17}]$ (**P2**) ist ebenfalls eine polymere Struktur mit dem zum Vergleich herangezogenen Ausschnitt, der weiter über Kupfer- und Chloridatome verknüpft ist. Als organischer Thiolat-Ligand wurde Dimethyl(2-sufanylethyl)Amin eingesetzt.^[173] Der Ladungsausgleich der Kupferatome erfolgt durch eine äquivalente Zahl an Halogenid-Ionen, was einen deutlichen Unterschied zu **K4** darstellt. Zudem sind alle Kupferatome durch Halogenatome koordiniert und nicht etwa durch N-Liganden.

Betrachtet man diese drei Strukturen im Vergleich zu **K4**, so ist der deutlich symmetrischere Aufbau ersichtlich. Die organischen Liganden sind jeweils senkrecht zu den oktaedrischen S-Atomen um das Molekül verteilt und nicht wie in $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ in zwei Fragmente, rechts und links, einer Cu-Br-Ebene getrennt. Das hängt auch mit der Vorgabe eines Bisswinkels durch den chelatisierenden Thiolat-Liganden zusammen, der zwar durch den Ethylen-Spacer relativ flexibel ist, jedoch Modi vorgibt für eine entsprechende Verknüpfung. Die Bindungslängen und Winkel der Referenzverbindungen zeigen einige Unterschiede, die jedoch auf die unterschiedlichen Liganden und Halogenatome zurückzuführen sind. Beispielsweise unterscheidet sich **C1** substantziell von den Übrigen aufgrund der Koordination der Ferrocen-stabilisierten-Phosphor-Liganden an den Kupferatomen. Dies macht den Komplex in seinen Eigenschaften eher vergleichbar zu **K4** aufgrund der chemischen Verwandtschaft von N und P. Weitere dodekanukleare Kupfer(I)-Cluster sind bislang nicht bekannt oder besitzen nur wenige Gemeinsamkeiten mit der synthetisierten Verbindung.

3.6 Vergleich von (K1), (K3) und der 11-kernigen Verbindung (K4)

Beim Vergleich der Verbindungen **K1**, **K3** und **K4** stellen sich einige Gemeinsamkeiten heraus. Tabelle 13 fasst die Bindungsparameter aus den Kristallstrukturanalysen zusammen. Der einkernige Komplex **K1** fällt jedoch ein bisschen aus dem Rahmen mit dem großen Cu-S-Abstand von 2.593(1) Å. Der dreikernige Komplex **K3** und der 11-kernige Komplex **K4** besitzen nahezu identische gemittelte Cu-S-Bindungslängen von 2.260 respektive 2.265 Å. Auch die Cu-Cu-Abstände sind nur unwesentlich divergent um exakt 0.1 Å im Mittel. Der Bisswinkel des Liganden beträgt in beiden Fällen näherungsweise 90° und auch der Torsionswinkel des Ethylen-Spacers beträgt im Vergleich 57.25 bei **K4**, beziehungsweise 54.89° bei **K3**. Im konformatorisch ungezwungeneren einkernigen Komplex **K1** ist der Torsionswinkel etwas kleiner und auch der Bisswinkel unterscheidet sich etwas.

Tabelle 13: Vergleich der Bindungsparameter des mononuklearen Komplexes [Cu(TMGETSPh₃)Br] mit dem trinuklearen Komplex [Cu₃(DMEGETS)₃] und dem undekanuklearen Komplex [Cu₁₁(TMGETS)₆Br₅]. Werte ohne Fehlerangaben sind Mittelwerte.

	[Cu ₁₁ (TMGETS) ₆ Br ₅] K4	[Cu ₃ (DMEGETS) ₃] K3	[Cu(TMGETSPh ₃)Br] K1
Bindungslängen [Å]			
Cu-Br	2.351	-	2.261(1)
Cu-N _{imin}	1.982	2.055	1.930(1)
Cu-S	2.260	2.265	2.593(1)
N _{imin} -C _{Gua}	1.312	1.292	1.313(1)
C _{Gua} -N _{Amin}	1.352	1.383	1.366
Cu-Cu	2.911	2.811	-
Winkel [°]			
N-C-C-S-Torsion	57.25	54.89	49.49(4)
N-Cu-S-Chelat	89.83	90.53	84.13(4)
Parameter ρ	0.971	0.934	0.961

Deutlich sichtbar ist, dass der dreikernige Komplex und der 11-kernige Komplex miteinander verwandt sind. Zu diesem Zweck und zur besseren Vergleichbarkeit wurde eine Übereinanderlegung ähnlicher Atome beider Verbindungen durchgeführt. Es wurden jeweils die drei Kupferatome von [Cu₃(DMEGETS)₃] mit den drei entsprechenden Cu-Atomen

[Cu₁₁(TMG_{et}S)₆Br₅] gefittet. Abbildung 57 zeigt diese Darstellung. Die vollen Kugeln entsprechen der 11-kernigen Verbindung **K4** und die weiß-gestreiften der dreikernigen Verbindung **K3**. Sichtbar wird dabei eine hervorragende Übereinstimmung beider Geometrien. Die Schwefelatome liegen nahezu exakt übereinander. Ein entsprechender Fit der anderen Seite von **K4** liefert das gleiche Ergebnis.

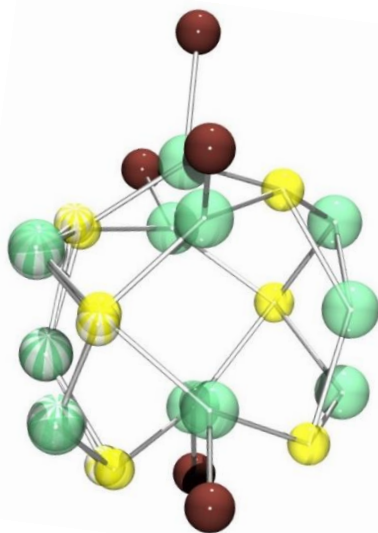


Abbildung 57: Fit (Cu-S-Gerüst) der drei Kupferatome von [Cu₃(DMEG_{et}S)₃] **K3** mit den entsprechenden Kupferatomen von [Cu₁₁(TMG_{et}S)₆Br₅] **K4**. Volle Kugeln entsprechen **K4** und die gestreiften Kugeln **K3**.

Dadurch kann angenommen werden, dass sich zwei dreikernige {Cu₃S₃}-Moleküle mit überschüssigem Kupferbromid verbinden, das noch in der Lösung vorhanden ist und damit dann eine höhere Aggregation bilden. So liegt die Vermutung nahe, dass sich der 11-kernige Komplex [Cu₁₁(TMG_{et}S)₆Br₅] schrittweise, zunächst durch die Bildung dreikerniger Strukturen bildet und im nächsten Schritt weitere Metallsalze bindet. Dazu passt auch, dass **K4** erst nach einigen Wochen Kristallisationsdauer erhalten werden konnte und die Ausbeute relativ gering ist. Zudem muss die Lösung relativ verdünnt sein, um ein Ausfallen des {Cu₃S₃}-Komplexes zu unterbinden. Aufgrund der relativ schlechten Ausbeuten von unter 10% wurde zwar versucht den Kupfer-Cluster mit Thalliumhexafluorophosphat umzusetzen um die Bromidatome als schwerlösliches TlBr zu fällen, um somit den dreikernigen Komplex wieder zu erhalten. Dabei konnte das gewünschte Produkt jedoch nicht isoliert werden. Die andere Möglichkeit eines schrittweisen Aufbaus der Komplexverbindung wurde durch selektive Herstellung von **K3** und weitere Umsetzung mit verschiedenen Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Salzen untersucht. Wenn das Metallsalz rasch als Feststoff oder in Lösung zugegeben wird, dann entsteht ein gelber Feststoff, der wahrscheinlich polymeren Charakter besitzt. Selbst bei langsamer Zugabe von CuBr in verdünnter Lösung wurde die Bildung eines gelben unlöslichen Feststoffes beobachtet. Damit

scheint der direkte Syntheseweg über den dreikernigen Komplex versperrt, was daraufhin deutet, dass höherkernige Zwischenstufen gebildet werden, die sich nach und nach aufbauen und anschließend in **K4** resultieren. Dafür spricht auch die lange Kristallisationsdauer von ungefähr 2 Wochen.

Abbildung 58 verdeutlicht den vermutlichen Entstehungsweg von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ durch die zwei $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Einheiten, die sich in verdünnter Lösung mit überschüssigem CuBr und langer Kristallisationsdauer zur höheren Aggregation eines 11-kernigen Kupfer-Cluster-Komplexes verbinden. Dies kann ohne nennenswerte strukturelle Änderungen der beiden Cu_3 -Ringe propangiert werden, wodurch eine mögliche Potentialbarriere relativ gering ist. Mögliche Zwischenstufen bedürfen weiterer Untersuchungen.

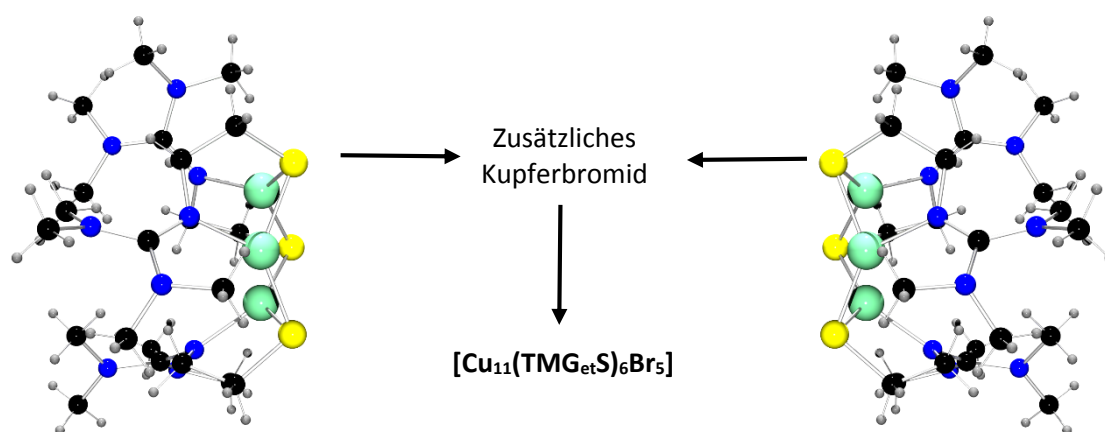


Abbildung 58: Vermutlicher Entstehungsweg des 11-kernigen Cluster-Komplexes $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ **K4** aus zwei Molekülen des $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Komplexes und überschüssigem Kupferbromid.

3.7 Dimethylamino-Komplex und Erweiterung

3.7.1 Die Dimethylamino-Verbindung (Ligand und Komplex)

Von *van Koten et al.* existiert ebenfalls ein dreikerniger Komplex mit ähnlicher Koordinationsgeometrie, wie der hier hergestellte dreikernige Komplex mit dem aliphatischen Guanidin-Thiolat-Liganden. Dieser konnte durch Umsetzung eines Silyl-geschützten 2-Mercaptoanillins in Toluol hergestellt werden.^[170,178] Als Variation der Verbindung wurde das entsprechende Disulfid hergestellt, um zu untersuchen, ob dies einen Einfluss auf die entstehende Komplexverbindung besitzt oder ob sich die Literaturverbindung bildet. Dazu wurde nach einer abgewandelten Vorschrift^[179] der Disulfid-Ligand $(\text{Me}_2\text{NPhS})_2$ hergestellt. Dieser konnte auch in

seiner protonierten Form kristallisiert werden, mit Tetrachlorocuprat als Gegenion. Der C-S-Abstand beträgt gemittelt über beide Abstände 1.783 Å. Der Abstand des Amin-N zum Phenyl-Kohlenstoff beträgt gemittelt 1.482 Å und ist damit leicht kürzer als der Abstand zum Kohlenstoffatom der Methylgruppen mit durchschnittlich 1.500 Å. Der Torsionswinkel der S-S-Bindung beträgt 76.06(3)° mit einem Abstand von 2.064(2) Å der Atome zueinander. Zudem bildet das Proton der Amin-Funktion Wasserstoff-Brückenbindungen, jeweils zu einem Chlorid des Tetrachlorocuprats mit einem Abstand von im Mittel 2.33 Å, aus. Abbildung 59 zeigt eine Darstellung der Struktur im Kristall von $\{(\text{HMe}_2\text{NPhS})_2\text{CuCl}_4\}$. Das Molekül kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit folgenden Zellparametern: $a = 9.196(2)$, $b = 9.885(2)$, $c = 12.361(2)$ Å und $\alpha = 94.64(1)$, $\beta = 107.02(1)$, $\gamma = 100.76(1)^\circ$. $Z = 2$, $V = 1044.4(3)$ Å³.

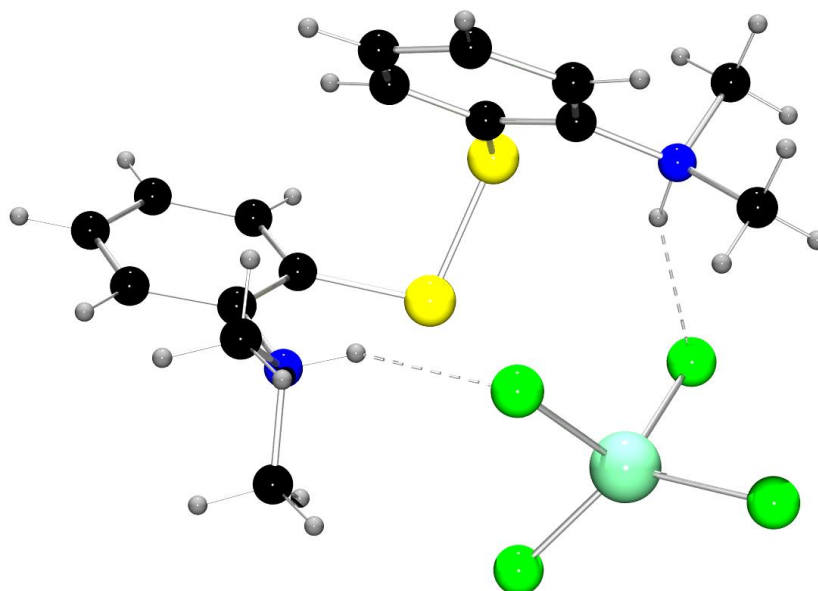


Abbildung 59: Darstellung der Struktur im Kristall von $\{(\text{HMe}_2\text{NPhS})_2\text{CuCl}_4\}$.

Die reduktive Spaltung der Disulfid-Bindung durch K-Selectrid in Acetonitril und anschließende Umsetzung mit Cu(I) liefert einen vierkernigen Cu(I)-Komplex mit Dimethylamino-Phenylthiolat-Liganden. Durch Gasphasen-Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten Kristalle, die geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind, gewonnen werden. Der gleiche Komplex wurde auch durch Umsetzung mit Cu(II)-Acetat in geringeren Ausbeuten erhalten. Das Kaliumthiolat-Salz wurde dabei teilweise durch Cu(II)-Ionen zum Disulfid oxidiert, unter gleichzeitiger Reduktion von Cu(II) zu Cu(I). Die gebildete Cu(I)-Spezies reagiert dann mit dem restlichen Thiolat in Lösung und bildet den entsprechenden Komplex. Dieser Komplex konnte auch elektrochemisch hergestellt werden (vgl. Kap. 5). Die Verbindung wurde unter meiner Aufsicht im Rahmen der Bachelorarbeit von C. Wehrhahn^[180]

und der Masterarbeit von R. Dick^[181] hergestellt, jedoch dort nicht vollständig charakterisiert und diskutiert.

Das Molekül $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{NPhS})_4]$ **K5** kristallisiert mit vier Molekülen in der Elementarzelle monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$. Ein Acetonitril wurde bei der Verfeinerung gesqueezeed. Die Zellparameter für **K5** lauten: $a = 12.828(14)$, $b = 23.91(3)$ und $c = 18.165(14)$ Å; $\beta = 134.93(4)^\circ$; $V = 3944(7)$ Å³. Abbildung 60 zeigt eine Darstellung der Struktur im Kristall.

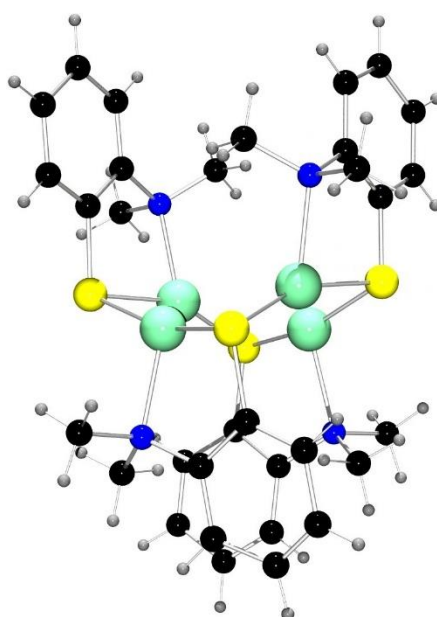


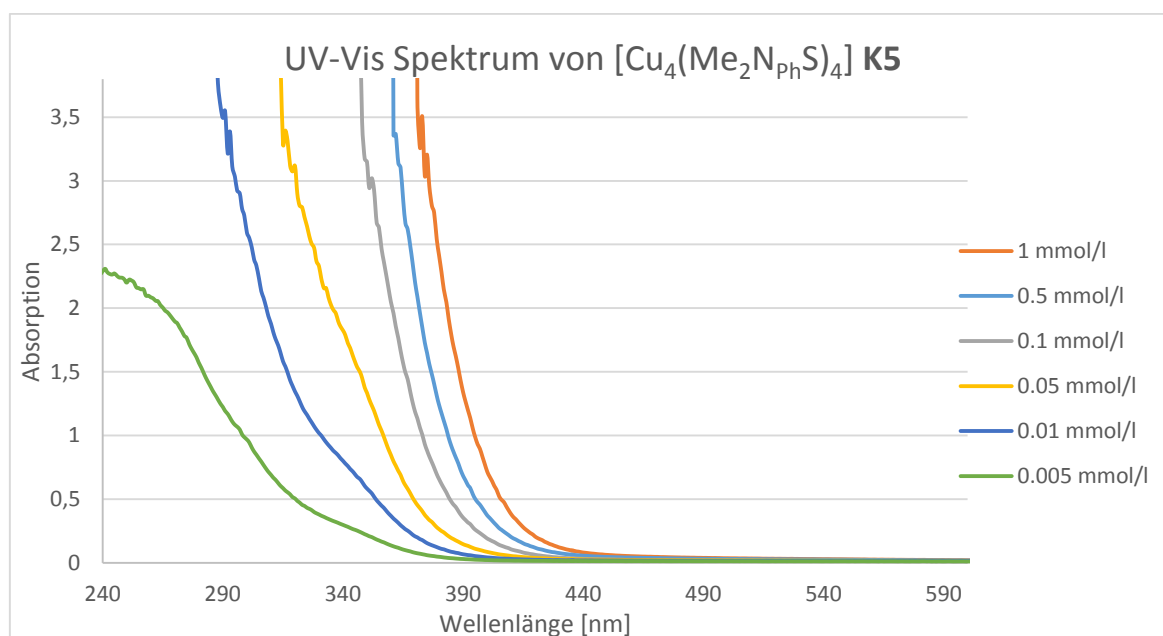
Abbildung 60: Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{NPhS})_4]$ **K5**.

Besonders interessant ist, dass sich eine Ringerweiterung in Bezug auf die Verbindung von *van Koten et al.* (vgl. Kapitel 3.4.1) bildet, obwohl der Thiolat-Ligand gleich ist. Jedoch sind das Lösungsmittel (Acetonitril statt Toluol) und die Liganden-Vorstufe anders. Der vierkernige Kupferkomplex besitzt einen NS-Donorsatz mit einem Bisswinkel von durchschnittlich 87.32° . Die Dimethylamino-Thiolat-Liganden sind alternierend jeweils ober- und unterhalb der verzerrten Cu_4 -Ebene. Verbrückt werden die Kupferatome durch Thiolat-Schwefelatome mit einem vergleichsweise kurzen mittleren Cu-S-Abstand von 2.178 Å. Der Cu-N-Abstand beträgt 2.179 Å. Der gemittelte Cu-Cu-Abstand beträgt 2.793 Å. Der S-Cu-S-Winkel ist stumpf mit 158.60° und nähert sich einer linearen Koordination an. Die Cu-Cu-Cu-Innenwinkel sind näherungsweise rechtwinklig mit 86.30° . Tabelle 14 fasst die wichtigsten Bindungsparameter zusammen. Die Moleküle packen sich im Kristall so, dass die Phenyl-Gruppen annähernd übereinander liegen. Das nächste Molekül im Kristall ordnet sich dann so auf Lücke an, dass dessen Phenylringe nicht mit denen vom anderen Molekül interferieren.

Tabelle 14: Ausgesuchte gemittelte Abstände und Winkel der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$ K5

$[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$ K5	
Abstände [Å]	
Cu-N	2.179
Cu-S	2.178
S-C	1.777
Phenyl-Phenyl	4.334
Cu-Cu	2.793
Winkel [°]	
S-Cu-S	158.60
N-Cu-S	87.32
Cu-Cu-Cu	86.32
N-C-C-S (Torsion)	1.16

Von den erhaltenen gelben Kristallen wurde ein UV-Vis-Spektrum in Dichlormethan bei Raumtemperatur in verschiedenen Konzentrationen aufgenommen (Abbildung 61). Dabei sind eine Absorptionsbanden bei ungefähr 240 nm und eine Schulter bei knapp über 350 nm zu erkennen. Bei hoher Konzentration verschiebt sich diese in den sichtbaren Bereich. Weiterhin sind keine Übergänge im sichtbaren Bereich erkennbar.

Abbildung 61: UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$ K5 in Dichlormethan bei Raumtemperatur und verschiedenen Konzentrationen.

Ein Cyclovoltammogramm wurde von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{NPhS})_4]$ mit einer 1 mmolaren Lösung der Verbindung in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 62 zeigt das Spektrum in einem Bereich von -1.7 bis +1.4 V bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert und zeigt drei irreversible Oxidationspeaks im positiven Potentialbereich bei 0.11, 0.61 und 0.78 V. Diese können einer Oxidation des Thiolates oder einer Oxidation eines oder von mehreren Kupferatomen zugeordnet werden. Im reduktiven Bereich existieren nur extrem schwach ausgeprägte Signale, die keine Zuordnung ermöglichen.

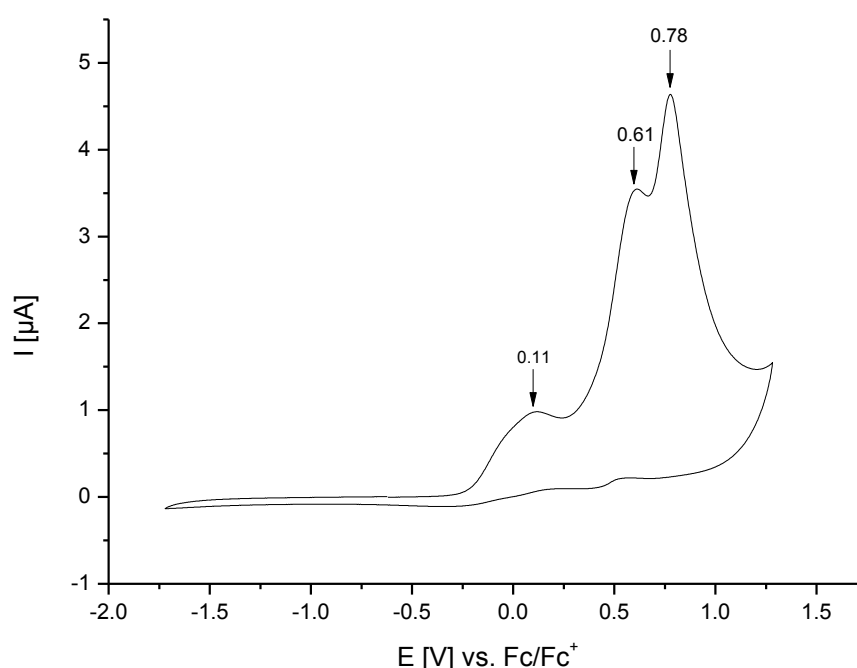


Abbildung 62: Cyclovoltammogramm normiert gegen Fc/Fc^+ von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{NPhS})_4]$ K5 in Dichlormethan bei Raumtemperatur im Potentialbereich von -1.7 bis 1.5 V.

3.7.2 Pyrrol-Modifikation

Mit dem Dimethyl-Amino-Phenylthiolat-Liganden wurde ein vierkerniger Cu(I)-Komplex erhalten. Durch die Modifizierung des Liganden soll der sterische Anspruch erhöht werden, um bestenfalls zu zweikernigen Komplexen zu gelangen. Dazu wurde der Ligand 1,2-bis(2-(2,5-Dimethyl-1H-Pyrrol-1-yl)Phenyl)-Disulfid nach folgender Synthese (Abbildung 63) hergestellt. Die Reaktion ist eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion, die am Wasserabscheider durchgeführt wird, um das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung zu verschieben.

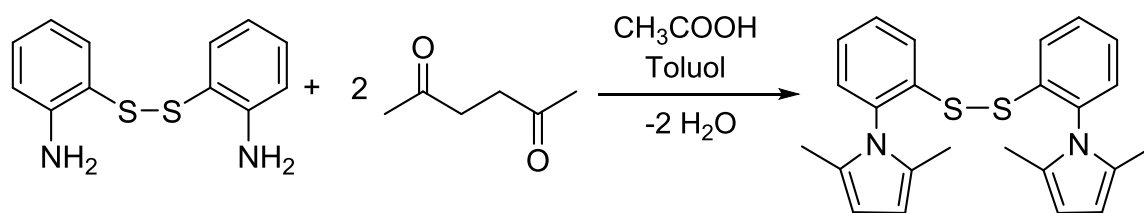


Abbildung 63: Synthese des Pyrrol-Liganden.

Geplant war zudem eine weitere Substitution am Pyrrol-Ring. Die Methyl-Gruppen sollten durch Phenyl-Ringe ersetzt werden um einen höheren sterischen Anspruch zu erzeugen. Dazu wird das 2,5 Hexandion durch die entsprechende Diphenyl-Variante ersetzt. Das Produkt bildete sich jedoch nur zu einem geringen Prozentsatz. Auch durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur, die Verlängerung der Reaktionszeit auf mehrere Tage und die Änderung weiterer Reaktionsbedingungen konnten keine höheren Umsätze erhalten werden. Daher stand keine ausreichende Menge der Verbindung für Metallumsetzungen zur Verfügung.

Pyrrol-Liganden zeigten sich in Bezug auf Metallsalze von Zn, Co und Cd in den Oxidationsstufen +2 als potentielle Liganden für biomimetische Prozesse.^[182] Mit Kupfer sind aber bislang keine Komplexe mit diesem speziellen Liganden bekannt. Daher wurde diese Verbindung in Bezug auf ihr Komplexierungsverhalten mit Kupfer untersucht. Der Ligand selbst wurde mehrfach kristallisiert, jedoch waren jedes Mal die Daten der Strukturanalyse sehr schlecht. Es befinden sich vier unterschiedliche Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Daten sind jedoch nicht gut genug, eine vollständige Verfeinerung zu ermöglichen. Die Struktur der Verbindung ist aber bestätigt. Abbildung 64 zeigt die Struktur der Verbindung im Kristall. Man erkennt eine deutliche Verdrehung um die S-S-Bindung, sodass sterische Effekte minimiert werden, bezüglich der Methylgruppen der Pyrrol-Einheit. Leider konnten bislang keine Komplexe mit Kupfer erhalten werden, um eine Aussage über das Komplexierungsverhalten zu treffen.

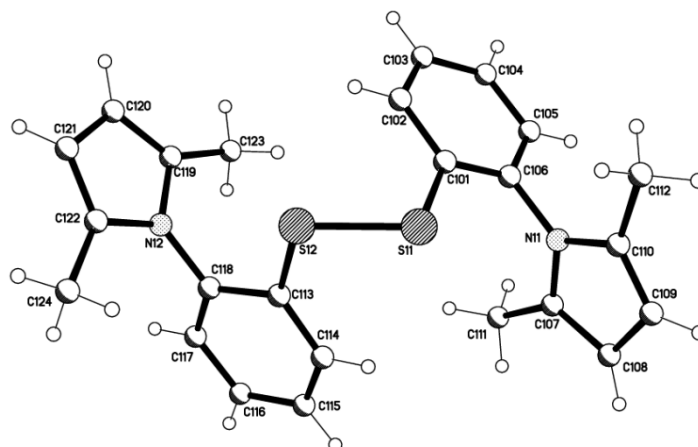


Abbildung 64: Darstellung der Struktur im Kristall von 1,2-bis(2-(2,5-Dimethyl-1H-Pyrrol-1-yl)Phenyl)-Disulfid.

3.8 Synthese von Schiff-Base-Komplexen

3.8.1 Motivation und Liganden

Das Cu_A -Zentrum besitzt eine Thiolat-, eine Thioether- und eine Stickstoff-Donorfunktion auf einer der Seiten des dinuklearen Zentrums. In der Literatur gibt es einen Nickel-Komplex mit einer Schiff'schen Base, mit einer *tert*-Butyl-Thioether-Funktion und einem Thiol, das zum Thiolat deprotoniert wurde. Damit würde dieses Koordinationsmuster zur Modellierung von Cu_A in Frage kommen. Bei erhöhter Temperatur gelang es sogar die *tert*-Butyl-Schutzgruppe abzuspalten und eine weitere Thiolat-Funktion zu erzeugen.^[183] Abbildung 65 zeigt diese beiden Verbindungen von *Bouwman et al.* Der dinukleare Komplex besitzt zudem einen relativ kurzen Nickel-Nickel-Abstand von ungefähr 2.7 Å. Das ist natürlich nicht 1:1 übertragbar auf Kupfer. Jedoch existieren von diesem Liganden keine Komplexe mit Kupfer. Zunächst wurden daher theoretische Rechnungen auf Grundlage der Dichte-Funktional-Theorie durchgeführt. Diese zeigen, dass der Ligand in der Lage ist, einen gemischtvalenten Zustand in einem dinuklearen Komplex zu stabilisieren. Der $\{\text{Cu}_2\text{S}_2\}$ -Kern ist laut der Berechnung nicht planar, jedoch besitzt die theoretische Verbindung einen kurzen Kupfer-Kupfer-Abstand mit ungefähr 2.6 Å. Eine Darstellung der Geometrie der Verbindung zeigt Abbildung 66.

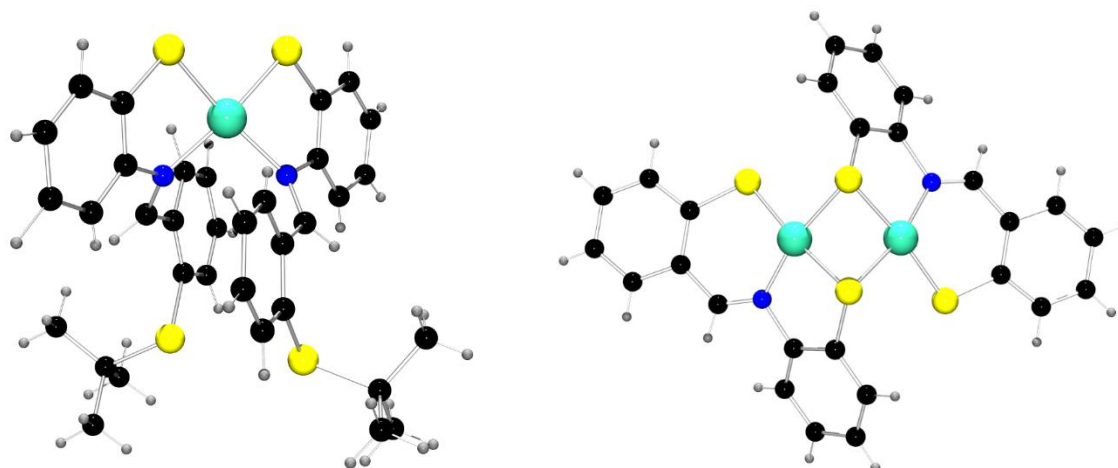


Abbildung 65: Der mononukleare und der dinukleare Nickel-Komplex mit Schiff-Base-Funktion.^[183]

Weiterhin gibt es in der Literatur zahlreiche weitere analoge Verbindungen mit Schiff-Base Liganden. *Kushi et al.* präsentieren einen neuartigen achtkernigen Cu(I)-Komplex mit einer Methoxy-Gruppe in *para*-Stellung anstatt einer Thioether-Funktion.^[184] *Levchenkov et al.* konnten einen Carbonat-verbrückten vierkernigen Kupfer(II)-Komplex mit einem N₂OS₂-Donorsatz herstellen.^[185] Von *Datta et al.* existiert ein einkerniges Cu(II/I) Redoxpaar mit Thioether-Koordination und einer analogen N-Koordination.^[186]

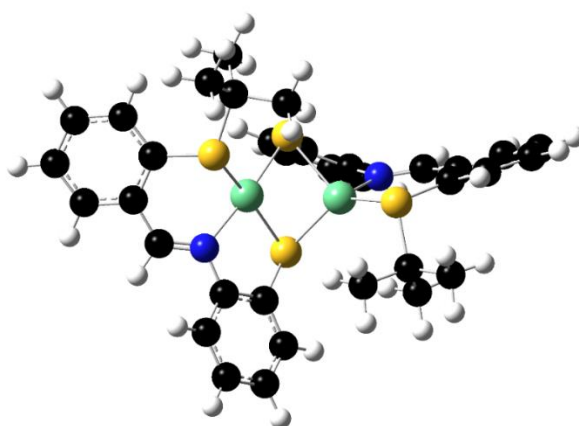


Abbildung 66: DFT-Struktur im gemischtvalenten Zustand mit Schiff-Base-Ligand und *tert*-Butyl-Thioether-Gruppe. TPSSH/6-31+G(d).

Nimmt man nun diese einzelnen Mosaiksteine und fasst sie zu einer Liganden-Familie zusammen, so wurden drei verschiedene Disulfide mit Schiff-Base-Funktion und einer Thioether-Gruppe synthetisiert. Eine Darstellung dieser Verbindungen ist in Abbildung 67 zu sehen. Hergestellt werden sie aus einem Aldehyd mit einer Thioether-Funktion in *ortho*-Position. Dieser Aldehyd wird in einer Kondensationsreaktion mit Diamino-Disulfid unter leicht sauren Bedingungen zur Schiff-Base umgesetzt. Bei der Methyl-(**SB1**) und der *tert*-

Butyl-Variante (**SB3**) fällt das Produkt als gelber Feststoff aus und kann von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Die Isopropyl-Verbindung (**SB2**) gestaltet sich schwieriger, da sie in der Lösung mit Edukt verbleibt. Es wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet, um das Produkt auszufällen. Auch andere Aufreinigungsmethoden wurden probiert. Das war alles jedoch nicht von Erfolg gekrönt. Die Schiff-Basen sind sehr labil gegenüber hoher Temperatur oder Aufreinigung durch Säulenchromatographie (Silica-Gel oder Aluminiumoxid). Es wurde meist eine Zersetzung in die Edukte beobachtet. Deswegen konnte die Isopropylvariante nicht in entsprechender Reinheit hergestellt werden.

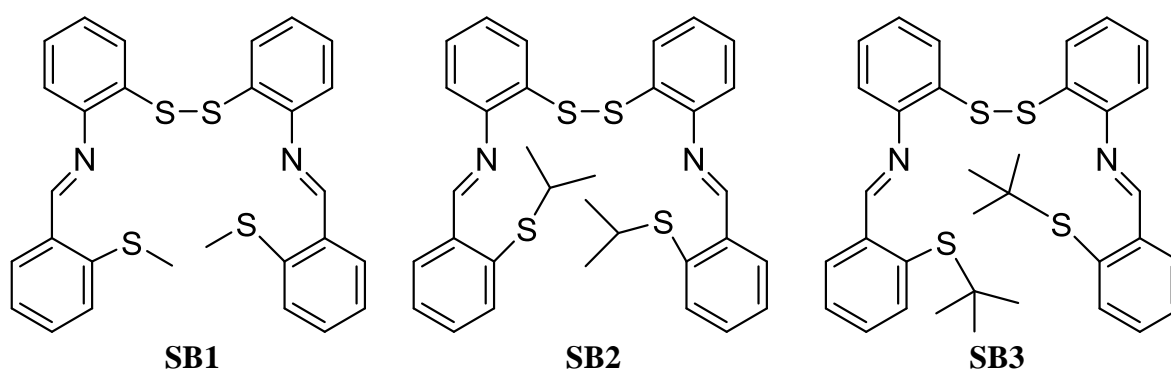


Abbildung 67: Drei verschiedene synthetisierte Disulfide mit Schiff-Base-Funktion.

3.8.2 Der vierkernige Cu(I)-Schiff-Base-Komplex **K6**

Einzig mit dem Schiff-Base-Liganden **SB3** konnte ein Komplex erhalten werden. Mit den beiden übrigen Liganden **SB1** und **SB2** wurden keine kristallinen Produkte erhalten. Der Ligand wurde in THF gelöst und die S-S-Bindung mit K-Selectrid reduktiv gespalten. Das entstandene Boran wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in THF gelöst. Durch Zugabe von CuCl zu der roten Lösung, konnten nach einigen Tagen, durch Gasphasendiffusion von Cyclohexan in die Reaktionslösung, blassgelbe Kristalle, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren, gewonnen werden. Hergestellt wurde ein vierkerniger Kupfer(I)-Komplex, der monoklin in der Raumgruppe Cc mit folgenden Zellparametern kristallisiert: $a = 19.403(2)$, $b = 24.916(2)$ und $c = 18.573(2)$ Å; $\beta = 113.06(1)^\circ$. In der Elementarzelle befinden sich zwei leicht fehlgeordnete Cyclohexan-Moleküle. Abbildung 68 zeigt die Struktur der isolierten Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{SB3})_4]$ **K6** im Kristall.

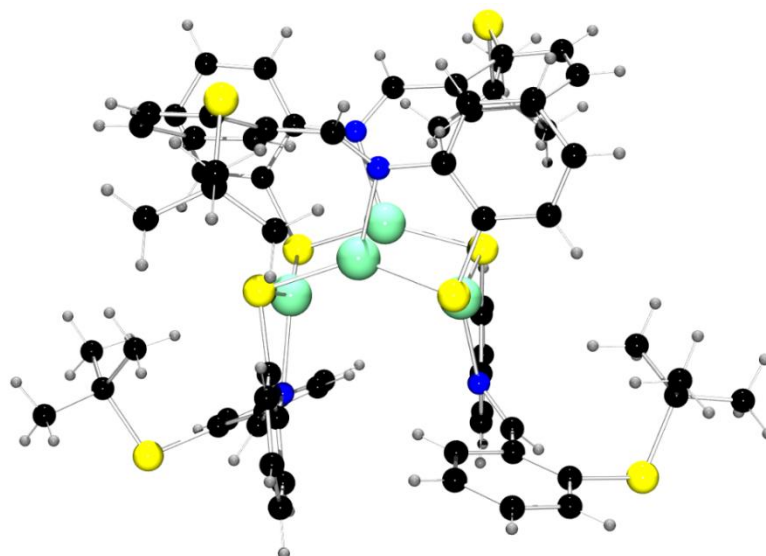


Abbildung 68: Der 4-kernige Cu(I)-Schiff-Base-Komplex $[\text{Cu}_4(\text{SB}_3)_4]$ **K6**.

K6 enthält vier Cu(I)-Atome, die dreifach koordiniert und über Thiolat-Brücken miteinander verknüpft sind. Damit besitzt jedes Kupferatom einen NS-Donorsatz eines Liganden, der durch eine weitere S-Donorfunktion eines zusätzlichen Liganden zu einem NS_2 -Donorsatz ergänzt wird. Die Cu-Atome sind jeweils trigonal-planar koordiniert, wobei das Cu-Atom aus der Ebene der koordinierenden N- bzw. S-Atome, im Mittel um 0.205 \AA in den Ring verschoben ist. Die Stickstoffatome stehen näherungsweise senkrecht zum $\{\text{Cu}_4\text{S}_4\}$ -Ring. Die Schwefelatome der Thiolat-Funktion des Liganden liegen in einer Ebene und bilden eine geringfügig verzerrte Raute mit 94.77 bzw. 85.32° . Oberhalb und unterhalb befinden sich jeweils zwei Kupferatome mit einem Abstand von 0.570 bzw. 0.656 \AA zur Ebene. Die Kupferatome bilden ein nach innen gefaltetes verzerrtes Parallelogramm, mit einem kurzen und einem langen Cu-Cu-Abstandspaar (2.723 bzw. 2.969 \AA). Die Cu-Cu-Cu-Innenwinkel betragen 82.32 beziehungsweise 76.04° und weichen deutlich von einem rechten Winkel ab. Die Verbindung besitzt eine hohe Eigensymmetrie mit einer C_2 -Achse. Die Thioether-Funktion koordiniert nicht an das Kupfer und die *tert*-Butyl-Gruppen sind jeweils in Richtung des Kerns orientiert. Abbildung 69 zeigt das Cu-S-N-Gerüst von **K6** in zwei verschiedenen Darstellungen mit eingezeichneten Bindungslängen (links).

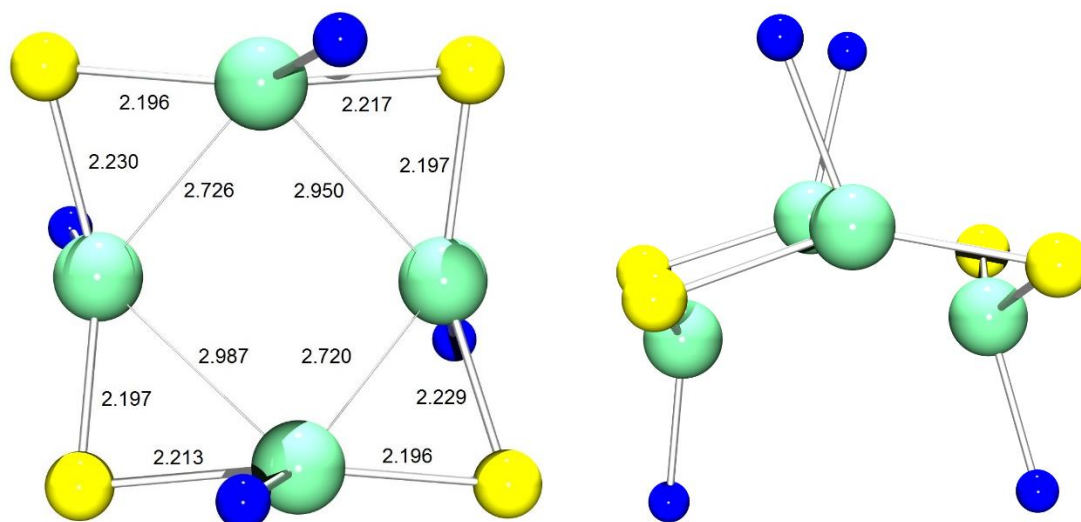


Abbildung 69: Cu-S-Gerüst des vierkernigen Schiff-Base-Komplexes **K6**. Links mit eingezeichneten Bindungslängen. Rechts in einer alternativen Darstellung.

Zusammengefasst sind wichtige strukturelle Eigenschaften in Tabelle 15. Eine nahezu identische Struktur, bezogen auf die nächste Koordinationssphäre und das Grundgerüst, ist bereits in der Literatur beschrieben. Diese Verbindung von *Konno et al.* ist ebenfalls eine Schiff'sche Base mit dem Unterschied, dass der nicht Thiolat-gebundene Ring in *para*-Stellung durch eine zusätzliche N-Donor-Funktion substituiert ist, wohingegen **K6** in *ortho*-Position einen Thioether-Rest besitzt.^[187] Weiterhin existiert auch von *Tolman et al.* eine vergleichbare Struktur eines gefalteten {Cu₄S₄}-Ringes.^[188] Eine tetraedrische Anordnung der Cu-Atome mit N-Donor-Liganden ist vergleichsweise häufiger in der Literatur zu finden.^[189] *Bouwman* gelang es, die Tritylthioether-Gruppe thermisch abzuspalten, um somit ein weiteres Thiolat zu erzeugen, das koordinieren kann.^[183] Dies wurde auch mit dem vorhandenen Komplex bzw. direkt bei der Synthese der Verbindung versucht, jedoch konnte dies bei **K6** bislang nicht beobachtet werden. Verglichen mit dem vorher diskutierten vierkernigen Dimethylamino-Komplex **K5** zeigt sich eine unterschiedliche Anordnung der Kupferatome, obwohl der Donorsatz identisch ist. Ein UV-Vis-Spektrum wurde von der Verbindung bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Abbildung 70 zeigt das Spektrum mit einer Schulter bei 370 nm. Im Bereich vor 230 nm befinden sich Übergänge mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten außerhalb des *Lambert-Beer*-Bereiches. Die Verbindung ist bei höheren Konzentration gelb, was sich auch im Spektrum widerspiegelt.

Tabelle 15: Ausgewählte gemittelte Abstände und Winkel des vierkernigen Schiff-Base-Komplexes K6.

K6	
Abstände [Å]	
Cu-Cu	2.969 / 2.723
Cu-N	2.106
Cu-S	2.196 / 2.222
S-S (Thiolat)	4.242 / 4.166
S-C	1.778
Winkel [°]	
N-C-C-S (Torsion)	5.42
N-Cu-S (Chelat)	88.71
Cu-Cu-Cu (Innenwinkel)	82.32 / 76.04
S-S-S (Innenwinkel)	85.23 / 94.77

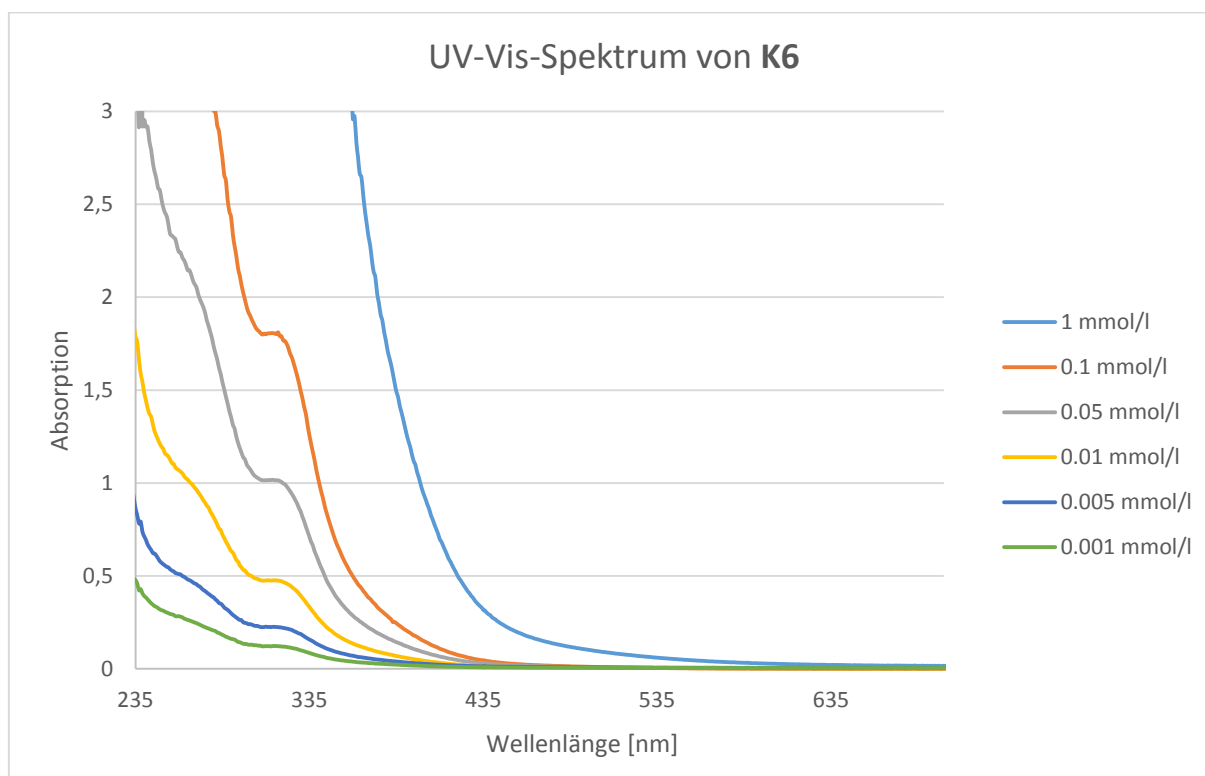


Abbildung 70: UV-Vis-Spektrum von K6 in Dichlormethan mit verschiedenen Konzentrationen.

4 Komplexe mit Phenanthrolin-Liganden

4.1 Motivation (Cu_A-Modelle)

Kumar und *Tuck* bzw. *Kaim* synthetisierten jeweils vergleichbare dinukleare Kupferkomplexe mit verbrückenden aromatischen Thiolaten und Stickstoff-Donorfunktionen, die vom 1,10-Phenanthrolin bzw. Neocuproin stammen. Diese beiden Komplexe konnten elektrochemisch realisiert werden, indem eine Kupferanode und eine Platinkathode verwendet wurden, die in eine Lösung des Thiols und des Stickstoffliganden tauchten. Abbildung 71 bzw. Abbildung 72 zeigen schematisch diese beiden Reaktionen.^[190,191]

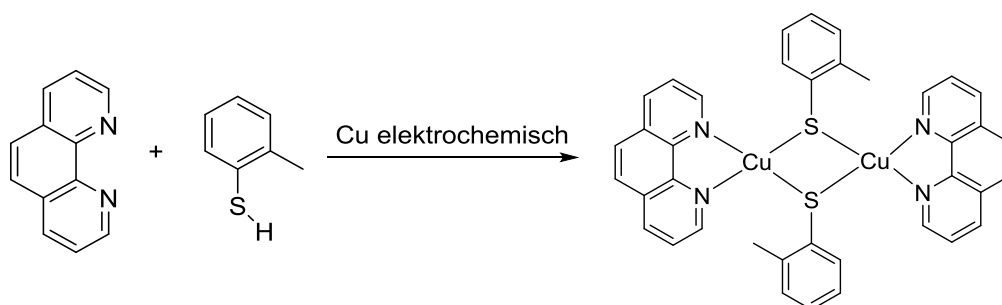


Abbildung 71: Synthese des dinuklearen Kupferkomplexes nach *Kumar* und *Tuck*.^[190]

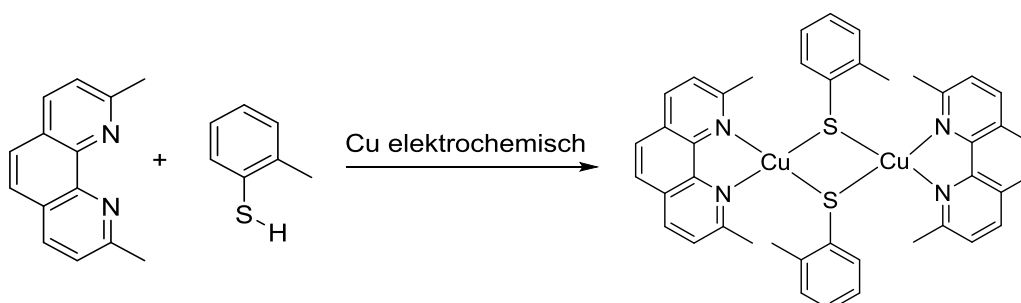


Abbildung 72: Synthese des dinuklearen Kupferkomplexes nach *Kaim*.^[191,192]

Beide Komplexe zeigen im Cyclovoltammogramm zwei irreversible Oxidationspeaks, die einem Übergang von Cu(I) → Cu(II) zugeordnet werden konnten. Damit eignen sie sich in gewisser Weise als Modellkomplexe für das Cu_A-Zentrum. So beträgt der Cu-Cu-Abstand bei der Verbindung von *Kaim* 2.6 Å und liegt damit in der Nähe des Abstandes von Cu_A in der CcO. Die elektrochemische Herstellung dieser Verbindungen bietet einige entscheidende Vorteile, wie zum Beispiel den Verzicht auf koordinierende bzw. nichtkoordinierte Anionen, mit Ausnahme der geringen Menge an Leitsalz (Tetrabutylammoniumperchlorat). Zudem liefert die Kupferquelle (Kupferblech) die exakte Menge des benötigten Kupfers für den speziellen Fall, bzw. eine äquimolare Menge des vorhandenen Thiols.^[190] Durch diese Methode konnten

mehrere verschiedene ein- und mehrkernige Komplexe realisiert werden.^[191–193] Meist wurden jedoch polymere Systeme bzw. unlösliche amorphe Verbindungen erhalten, die nicht weiter charakterisiert werden konnten.^[190]

2012 wurde von *Hartwig et al.* ein ähnlicher Komplex hergestellt (Abbildung 73). Die Gruppe wählte als Kupferquelle Kupfer-*tert*-butanolat, das vorher aus Natrium-*tert*-Butanolat und einem Kupfer(I)-Salz wie Kupfer(I)-chlorid hergestellt wird. Dies dient in erster Linie zur Deprotonierung des Thiols und somit zur Generierung des Thiolats, das mit Kupfer und dem 1,10-Phenanthrolin schließlich komplexiert.^[194]

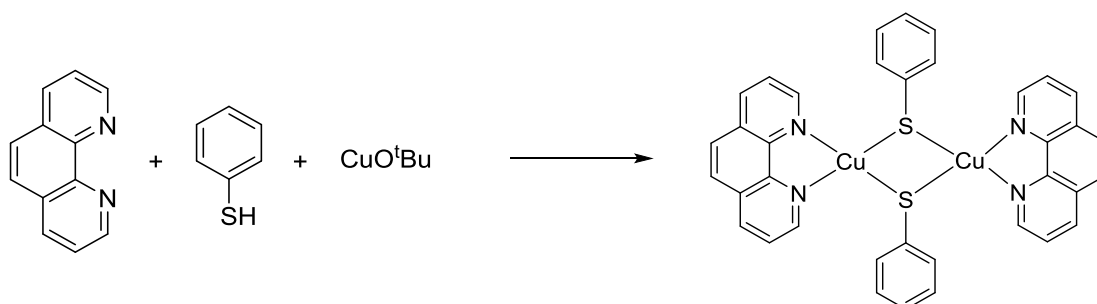


Abbildung 73: Methode nach *Hartwig et al.*^[194]

Unser Ansatz bzw. unsere Fragestellung bestand darin, ob eine Verbrückung dieser dinuklearen Kupferzentren auch über Alkanthiolate möglich ist und ob diese dinuklearen Kupferzentren durch die Wahl unterschiedlicher Thiole so modifiziert werden können, dass sie als Modellkomplexe für Cu_A dienen können mit bestenfalls denselben elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften. Dazu wurde die Methode nach *Hartwig et al.*^[194] aufgegriffen mit der Kupferquelle Kupfer-*tert*-butanolat und dies mit 1,10-Phenanthrolin und mit verschiedenen aromatischen und aliphatischen Thiolen umgesetzt.

Das CuOtBu wurde für Komplexsynthesen stets frisch hergestellt. Dazu wird 1 mmol NaOtBu mit einem Äquivalent eines Kupfer(I)-Salzes wie CuCl umgesetzt und 24 h unter Schutzgasatmosphäre in THF gerührt. Danach wird die Lösung eingeeengt und das Produkt entweder durch Sublimation gereinigt oder in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und die Rückstände abfiltriert. Die Lösung wird dann eingeeengt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.^[195,196]

Zur Komplexsynthese wird zunächst CuOtBu vorgelegt und danach 1,10-Phenanthrolin oder Neocuproin zugegeben und 30 min gerührt, wobei sich schlagartig eine tief dunkelrote Lösung bildet. Danach wird das Thiol hinzugegeben und über Nacht gerührt. Das Produkt wird mit *n*-Hexan gefällt und abgetrennt. Die erhaltenen dunklen Feststoffe sind meist schwer löslich in Acetonitril und THF und gut löslich in Dichlormethan.

Eine Übersicht der verwendeten Thiole ist in nachfolgender Abbildung gegeben.

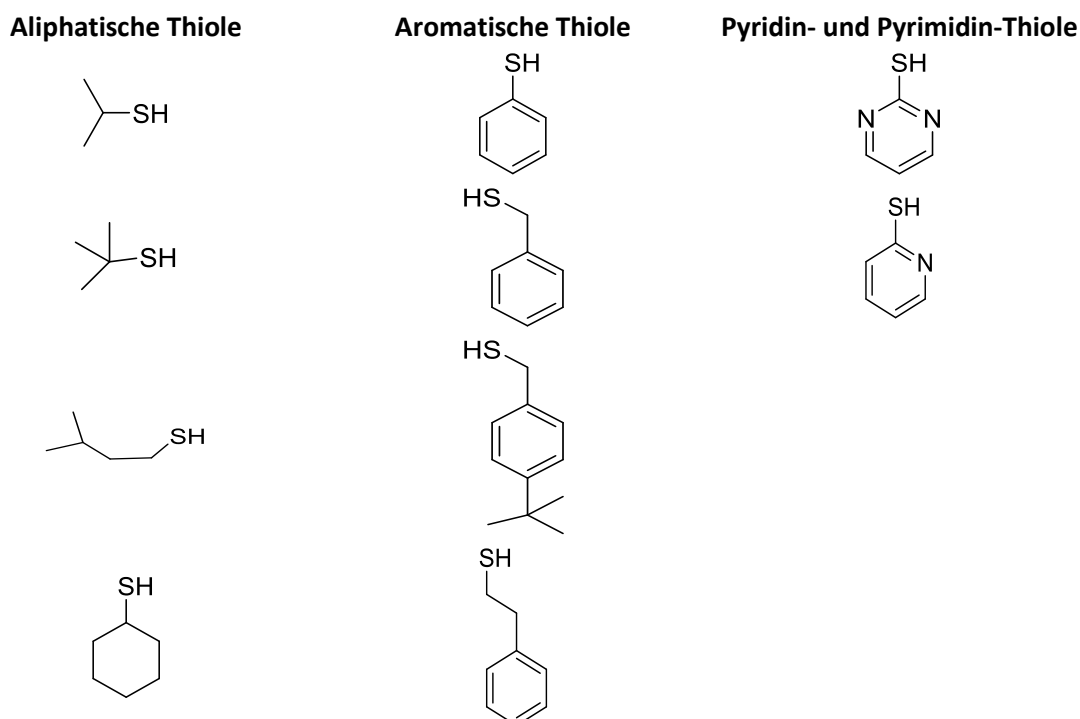


Abbildung 74: Auswahl verschiedener aromatischer und aliphatischer Thiole, die verwendet wurden.

Aus den verschiedensten Umsetzungen konnten nur Kristalle aus Dichlormethan gewonnen werden. Diese Produkte wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und werden in den nachfolgenden Kapiteln einzeln vorgestellt, anschließend in einer Zusammenfassung betrachtet und mit Literaturverbindungen verglichen.

Dies folgende Kapitel umfasst einige Strukturen, die im Rahmen der von mir betreuten Masterarbeit^[181] und deshalb in Kooperation mit *R. Dick* hergestellt wurden. Aufgrund des größeren Zusammenhanges, der weiteren Charakterisierung und neuerer tiefgreifender Erkenntnisse, werden diese Komplexe erneut aufgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich auch nochmals bei *R. Dick* für ihre Mitarbeit bedanken und bei *C. Wehrhahn*, der ebenfalls im Rahmen einer SHK-Stelle an diesem Thema mitgewirkt hat.

4.2 Die sechskernige Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ **K7**

Die Umsetzung von CuOtBu mit 1,10-Phenanthrolin und Thiophenol ergibt einen dunkelroten Feststoff. Umkristallisation aus Dichlormethan lieferte Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Bei diesen handelt es sich nicht um die *Hartwig et al.* beschriebene Verbindung, sondern um einen Komplex mit der Formel $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ **K7**, der triklin in der Raumgruppe $\bar{P}1$ mit folgenden Zellparametern kristallisiert: $a = 13.463(2)$, $b = 16.799(2)$, $c = 17.723(2)$ Å und $\alpha = 82.16(1)$, $\beta = 78.64(1)$, $\gamma = 76.30(1)^\circ$. Weitere kristallographische Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

Die Molekülstruktur im Kristall kann beschrieben werden auf der Basis eines verzerrten Cu-Oktaeders, wobei die Kupferatome der quadratischen Grundfläche jeweils durch ein Phenanthrolin koordiniert sind. Die Spitzen des tetragonal verzerrten Oktaeders sind durch eine CuCl-Einheit terminiert. Verbrückt werden die Cu-Atome durch vier Thiolat-Schwefelatome vom Thiophenolat. Diese Schwefelatome bilden für sich genommen einen verzerrten Tetraeder. Die Oxidationsstufe der Kupferatome beträgt +1. Abbildung 75 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall. In der Elementarzelle befinden sich zusätzlich drei fehlgeordnete Dichlormethan-Moleküle.

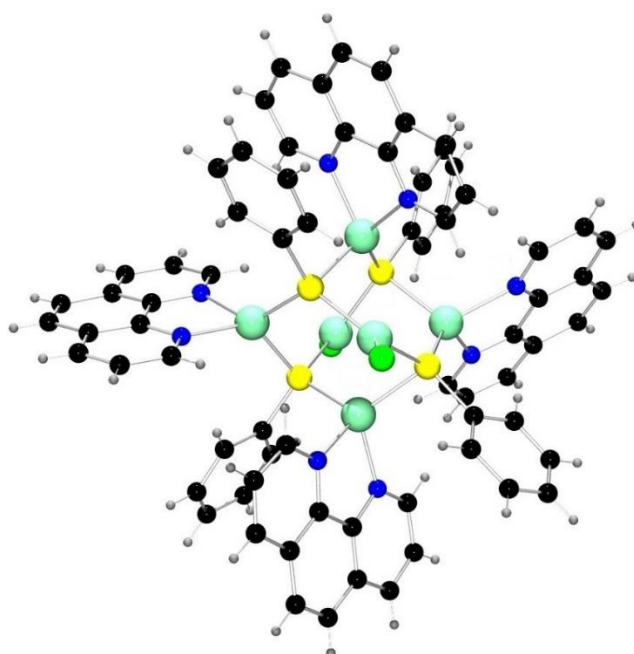


Abbildung 75: Der hexanukleare Cu-Komplex $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ **K7**.

In Abbildung 76 ist das Cu-S-N-Cl-Gerüst der Verbindung **K7** dargestellt. Hier erkennt man die zwei unterschiedlichen Arten der Cu-Atome. Zum einen die vierfach koordinierten Kupferatome auf der quadratischen Grundfläche, die verzerrt tetraedrisch von den zwei N-Atomen des

Phenanthrolins und von zwei Thiolat-Schwefelatomen jeweils eines Thiophenolats koordiniert sind. Eine andere Art der Beschreibung der Cu-S-Kerns ist die eines $\{Cu_3S_3\}$ -Ringes in Sesselkonformation, auf den eine trigonale $\{Cu_3S\}$ -Kappe gesetzt wurde. Diese Rumpfstruktur einer Hetero-Adamantan-Anordnung besitzt vier kondensierte Sesselkonformationen. Der gemittelte N-Cu-N-Chelatwinkel des Phenanthrolins beträgt 79.35° . Zudem ist das Phenanthrolin aufgrund der Chelat-Bindung nicht vollständig planar und minimal nach innen gefaltet. Der S-Cu-S-Winkel ist sehr variabel und reicht von 103 bis 116° und im Mittel ist dieser Wert mit 111.29° leicht größer als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° . Die größte Abweichung vom idealen Winkel befindet sich beim S-Cu-N-Winkel der Cu-Atome der quadratischen Grundfläche. Die einzelnen Winkel reichen von 105 bis 134° mit dem Mittelwert von 119.70° . Dies zeigt die große Verzerrung des Strukturgerüsts auf. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang das π -Stacking zumindest zweier Thiophenolate zu dem entsprechenden Phenanthrolin. Diese gehen um ca. 9 bzw. 12° von einer perfekten parallelen Überlappung auseinander, woraus sich Abstände des aromatischen Thiophenolats zur Ebene des Phenanthrolins von 3.086 bis 3.567 \AA (Mittelwert der Schwerpunkte: 3.300 \AA) bei dem Ersten und 3.244 bis 4.783 \AA (Mittelwert des Zentroids 3.981 \AA) beim Zweiten ergeben. Diese sind im Bereich des maximalen Einflusses des *van-der-Waals*-Kontaktes für Kohlenstoff mit 3.6 \AA und können daher einen stabilisierenden Beitrag liefern.^[197] Stabilisierende Beiträge können zudem auch durch deutlich längere Abstände bis ca. 4 \AA realisiert werden.^[198] Die übrigen aromatischen Reste sind jedoch deutlich stärker gegeneinander verdreht, um von Überlappungen der Elektronenwolken zu sprechen.

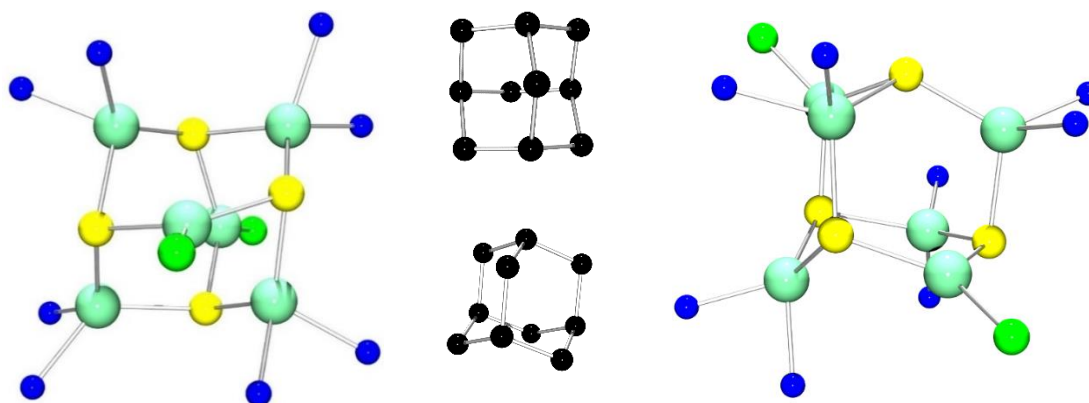


Abbildung 76: Das hetero-adamantanartige Gerüst von $[Cu_6(phen)_4(SPh)_4Cl_2]$ in zwei verschiedenen Ansichten mit Vergleich zu reinen Kohlenstoff-Adamanten in der Mitte.

Die beiden restlichen Cu-Atome auf den Oktaederspitzen ($CuCl$) sind verzerrt trigonal-planar koordiniert mit einem mittleren Cl-Cu-S-Winkel von 125.44° ($S-CuCl-S = 108.45^\circ$). Der Umgebungswinkel der Cu-Atome auf der Oktaederspitze beträgt näherungsweise 360° . Verbindet man diese beiden Cu-Atome, so weichen die Chloridatome um jeweils etwas mehr als 10° von

dieser Achse ab. Näherungsweise entspricht diese Achse einer lokalen vierzähligen Symmetrieachse durch das Molekül. Abbildung 77 zeigt eine Darstellung mit dem grau eingefärbten Oktaeder. Sichtbar in dieser Darstellung ist, dass die S-Atome über den Dreiecksflächen des Cu-Oktaeders liegen, und dass mit durchschnittlich 0.818 Å.

Die Cu-S-, Cu-N- und Cu-Cl-Abstände sind in einem für Cu-S-Komplexe üblichen Bereich^[149,152] mit 2.250 (Cu-S), 2.101 (Cu-N) und 2.225 Å (Cu-Cl). Das Molekül besitzt relativ große Cu-Cu-Abstände mit 3.4 bis 3.8 Å, bis auf einen kurzen Abstand eines an Chlorid gebundenen Kupfers zum nächsten Nachbarn mit 2.948 Å. Unterschiedlich ist der Abstand der beiden Cu-Atome auf den Spitzen des Oktaeders zur quadratischen Grundfläche mit 2.685 bzw. 2.549 Å. Insgesamt enthält die Verbindung zwei unterschiedliche Arten von Kupferatomen. Die Kupferatome auf den Spitzen des Oktaeders, die von Chlorid und zwei Schwefelatome trigonal-planar koordiniert werden und die restlichen vier Kupferatome, die über einen N₂S₂-Donorsatz verfügen und tetraedrisch koordiniert sind. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass ein unterschiedliches Paar an Cu_{Cl}-S-Cu-Winkeln vorliegt mit im Mittel 95.94 respektive 120.21°, welche wiederum von einer hohen Verzerrung zeugen. Diese Verzerrung kann durch Repulsion der Liganden oder auf elektronischen Effekten beruhen. Tabelle 16 fasst wichtige Bindungswinkel und -abstände zusammen.

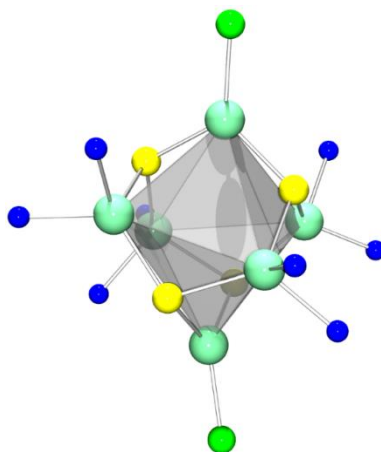


Abbildung 77: Das Gerüst der Verbindung [Cu₆(phen)₄(SPh)₄Cl₂] mit eingrautem Oktaeder aus Cu-Atomen.

Tabelle 16: Ausgesuchte gemittelte Bindungsabstände und Winkel von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ K7.

	$[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ K7
Abstände [Å]	
Cu-Cl	2.225
Cu-N	2.101
Cu-S	2.250
Cu-Cu	3.637 (2.948)
$\text{Cu}_{\text{Cl}}\text{-Cu}_4$ (Ebene)	2.685 / 2.549
S-S	3.700
Winkel [°]	
S- Cu_{Cl} -S	108.45
S-Cu-S	111.29
N-Cu-N	79.35
S-Cu-N	119.70
Cl-Cu-S	125.77
Cu-S-Cu	104.66
Cu_{Cl} -S-Cu	120.21 / 95.94

Um bessere Einsicht zu bekommen, wurde eine DFT-Optimierung der Struktur mit einer Auswahl verschiedener Kombinationen an Funktionalen und Basissätzen durchgeführt. Eine Übersicht dieser Bindungslängen und Winkel ist im Vergleich zur Kristallstrukturanalyse in Tabelle 17 zu finden. Die Berechnungen wurden im Vakuum durchgeführt und die Optimierung konvergierte mit normalen Konvergenzkriterien und ohne negative Frequenzen im berechneten IR-Spektrum. Die theoretische Modellierung mit den verschiedenen *triple-zeta*-Basissätzen dauerte pro einzelner Berechnung ungefähr eine Woche (*Oculus*-Cluster, 16-Kerne, 1-Node). Symmetrie wurde bei dieser und den nachfolgenden Verbindungen genutzt, wenn vorhanden. Aufgrund der besten Performance in Bezug auf Rechenzeit, der guten Übereinstimmung mit der Kristallstruktur und der generell guten Erfahrung (vgl. Kapitel 3) mit dieser Kombination wurde das Hybrid-Funktional TPSSh und der def2-TZVP-Basissatz von *Ahlrichs et al.* für alle weiteren ähnlichen Verbindungen in Bezug auf die Geometrie-Optimierung der Struktur verwendet. Auffällig ist, dass sich generell eine symmetrischere Struktur ergibt, die näher an der regulären Anordnung im Adamantan liegt. Dieser Trend tritt bei allen DFT-Optimierungen auf. Diese Tatsache ist an sich nicht verwunderlich, da das Molekül im Vakuum vorliegt und keinerlei äußere Einflüsse auf den Komplex einwirken. So befinden sich zum Beispiel in der

Kristallstruktur Lösungsmittelmoleküle, die in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Zudem treten bei einem einzelnen Molekül keine Packungseffekte auf. Eine Optimierung ist zwingend mit einem *triple-zeta*-Basissatz erforderlich, da ein *double-zeta*-Basissatz die Koordinationsumgebung der einzelnen Kupferatome nicht akkurat modelliert und sich deutlich von der Kristallstruktur entfernt.

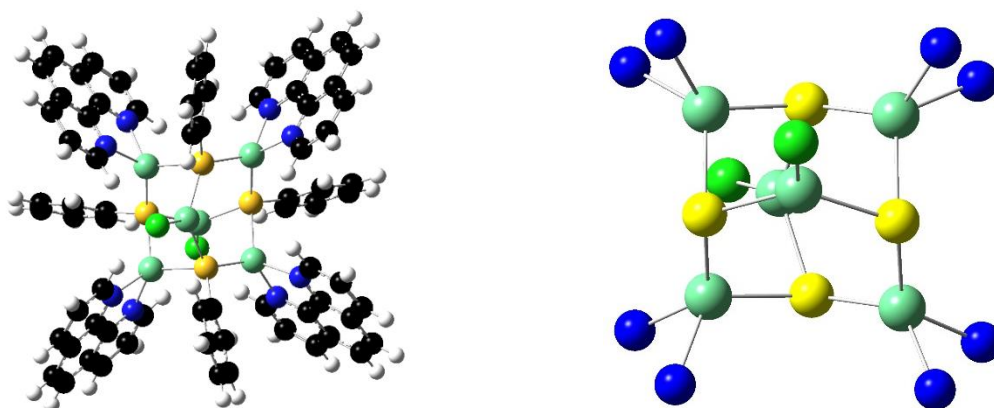


Abbildung 78: Darstellung der DFT-optimierten Struktur des hexanuklearen Komplexes. TPSSh/def2-TZVP.

Tabelle 17: Ausgesuchte Längen und Winkel der DFT-optimierten Strukturen im Vergleich zur Kristallstruktur.

	Kristall K7	TPSSh/def2 -TZVP	TPSSh/6- 311G(d)	B3PW91/6- 311gd	B3LYP/6- 311G(d) (ECP)	PBE0/6- 311G(d)
Längen [Å]						
Cu-Cl	2.225	2.264	2.254	2.264	2.286	2.252
Cu-N	2.101	2.106	2.050	2.082	2.169	2.020
Cu-S	2.250	2.289	2.256	2.262	2.321	2.220
Cu-Cu	3.637 (2.948)	3.670	3.719	3.708	3.732	3.580
S-S	3.700	3.676	3.594	3.619	3.781	3.593
Winkel [°]						
S-Cu _{Cl} -S	108.45	115.72	106.83	108.54	114.09	111.25
S-Cu-S	111.29	106.77	104.99	105.90	112.06	108.02
N-Cu-N	79.35	79.12	80.99	79.77	77.28	82.11
Cl-Cu-S	125.77	122.11	126.37	125.45	122.67	124.29
Cu-S-Cu	104.66	115.15	111.84	112.04	112.06	110.40
Cu _{Cl} -S-Cu	120.21 / 95.94	120.08 / 87.75	118.48 / 102.65	117.66 / 101.49	117.92 / 93.29	114.80 / 103.16

Für die optischen Spektren konnte aufgrund der Vielzahl an Übergängen von mindestens 600, um alle relevanten Banden zu erfassen und der enormen Größe des Systems von 144 Atomen (812 Elektronen), nur ein *double-zeta*-Basissatz verwendet werden. Diese Berechnungen dauerten trotzdem deutlich über eine Woche pro Berechnung. Abbildung 79 zeigt ein solches berechnetes UV-Vis-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen}_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2)]$ **K7** mit zwei verschiedenen Basissätzen. Zudem wurde das B3LYP-Funktional gewählt, da es generell sehr robust ist und die Übergänge in den meisten Fällen sehr gut beschreibt (vgl. Kapitel 3).^[141,143] Als Vergleich ist in Abbildung 80 ein berechnetes optisches Spektrum mit dem TPSSH-Funktional dargestellt. Allen berechneten Spektren ist gleich, dass sie ähnliche Banden zeigen. Diese sind nur jeweils leicht gegeneinander verschoben, besonders ausgeprägt beim TPSSH-Funktional. Sie zeigen jeweils zwei Banden im UV-Bereich des Lichtes und einen kleinen Absorptionspeak bei knapp über 400 nm. Zudem ist eine breite Bande mit relativ hoher Oszillatorstärke in allen Spektren zu finden bei ungefähr 600 bis 800 nm. Diese Banden stammen von zahlreichen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergängen (MLCT). Die höchsten 30 besetzten Orbitale (HOMOs) besitzen vorwiegend Cu-S-Charakter. Von diesen Zuständen ergeben sich zahlreiche Übergänge in verschiedene unbesetzte Orbitale, vorwiegend hin zum Phenanthrolin in dessen delokalisiertes π -System. Ein Elektron eines d^{10} -Kupferatoms wird angeregt und doniert in die freien p -Orbitale des aromatischen Systems.

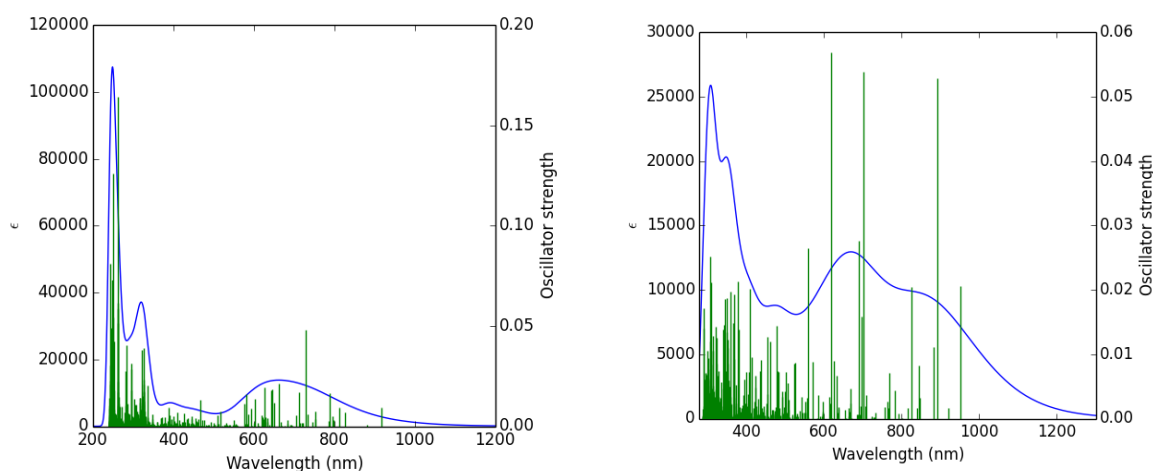


Abbildung 79: Berechnetes UV-Vis-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ **K7**. B3LYP/def2-SVP, 800 Übergänge, links; B3LYP/6-31G(d), 500 Übergänge, rechts.

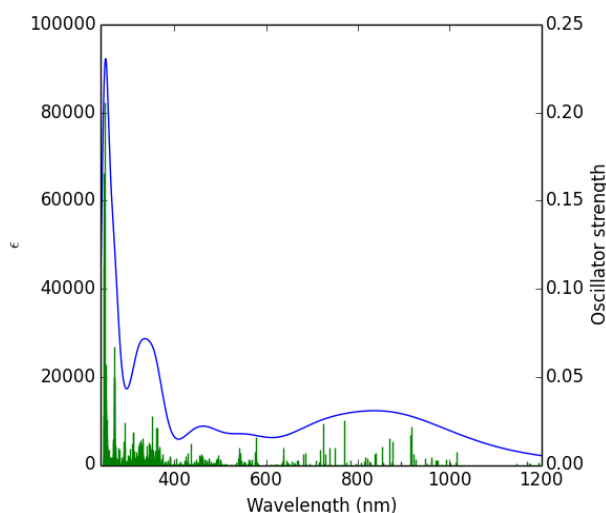


Abbildung 80: Berechnetes UV-Vis-Spektrum von K7 mit TPSSh/def2-SVP und 1000 Übergängen.

Um dieses Ergebnis bewerten zu können, muss natürlich das experimentelle Spektrum herangezogen werden. Dies ist in Abbildung 81 dargestellt in einem Bereich von 300 bis 1100 nm. Der tief dunkelrote Feststoff wurde in Dichlormethan gelöst und bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Das Spektrum zeigt hohe Extinktionskoeffizienten im Bereich kleiner 300 nm, die nicht abgebildet sind. Bei etwa 440 nm befindet sich eine Bande. Bei höheren Konzentrationen verbreitert sich diese Bande bis nahezu 800 nm. Darunter können sich eine Vielzahl optischer Übergänge befinden, die durch das experimentelle Spektrum nicht aufgelöst werden können und das selbst bei verschiedenen Konzentrationen. Erkennbar ist zum Beispiel eine deutlich verbreiterte Bande bei einer Konzentration von 0.1 mmol/l. Dies lässt darauf schließen, dass dort Übergänge vorhanden sein müssen. Entsprechendes Verhalten im sichtbaren Licht wird auch durch die DFT in allen drei berechneten Spektren vorausgesagt. Die Frage ist jedoch auch, wie der Komplex in Lösung vorliegt. *Fenske et al.* beschreiben ähnliche Kupfer-Thiolat-Komplexe. Von diesen konnte nur im Feststoff Emission beobachtet werden und auch die Absorptionsspektren waren in Feststoff und in Lösung signifikant anders. Die Gruppe folgerte, dass entweder ein Quenching des Lösungsmittels eintritt oder dass eine strukturelle Reorientierung der Cu-Cluster-Komplexe in Lösung erfolgt.^[199] Dies kann natürlich auch bei allen anderen Kupfer-Thiolat-Komplexen zutreffen, wie auch bei dem hier hergestellten (Vgl. auch Kapitel 5.2.5).

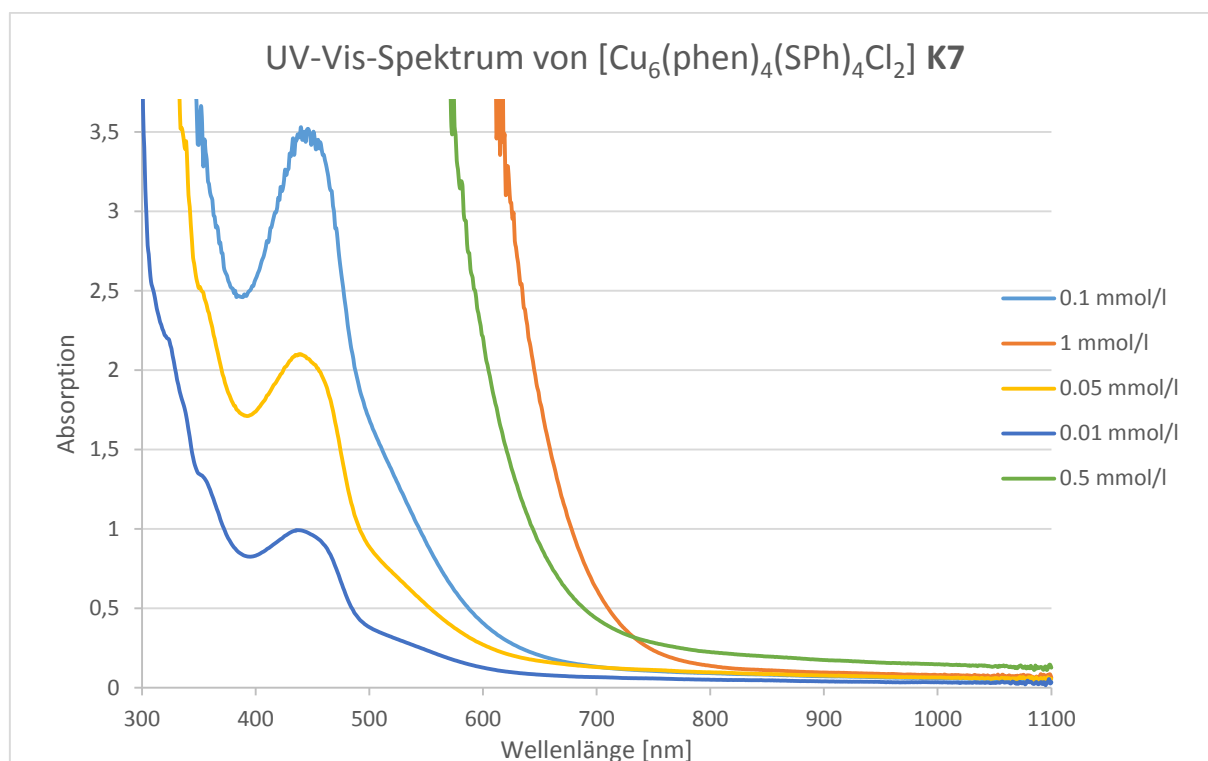


Abbildung 81: Experimentelles UV-Vis-Spektrum mit verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 300 bis 1100 nm in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Das Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ K7 wurde mit einer ungefähr 1 mmolaren Lösung der Verbindung in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 82 zeigt in einem Bereich von -1.0 bis +0.4 V bei Raumtemperatur das Voltammogramm und wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert. Es zeigt einen Oxidationspeak bei -0.11 V und eine extrem schwach ausgeprägte Bande bei ungefähr 0.2 V, die von einer Oxidation der Thiolatliganden, des Kupfers, des Phenanthrolins oder der Chloridatome stammen können. Im reduktiven Bereich ist eine Bande bei -0.06 V zu sehen. Weitere Redoxreaktionen sind bei der Verbindung nicht vorhanden.

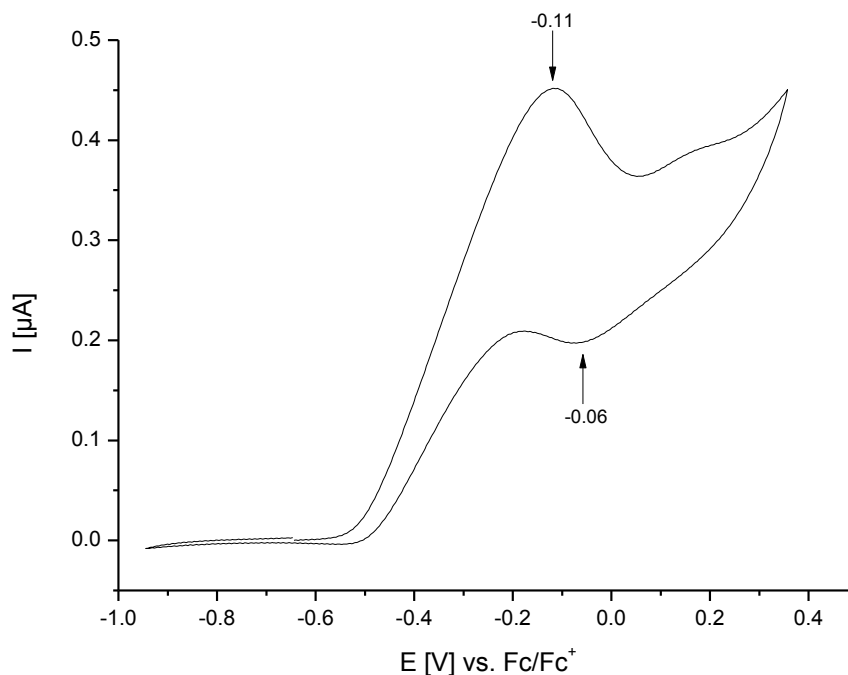


Abbildung 82: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ **K7** in DCM bei Raumtemperatur.

4.3 Herkunft der Chloridquelle und Verhalten an Luft

Die in Kapitel 4.2 vorgestellte Verbindung **K7** besitzt Chlorid-Atome, deren Herkunft zunächst nicht nachvollziehbar erscheint. Möglich ist, dass zum Beispiel das $\text{CuO}t\text{Bu}$ mit Chlorid verunreinigt ist, da es aus CuCl und $\text{NaO}t\text{Bu}$ hergestellt wurde. Das $\text{CuO}t\text{Bu}$ wurde zwar vor der Verwendung stets aufgereinigt, jedoch könnten noch Spuren von Chlorid-Ionen vorhanden gewesen sein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass aus dem Dichlormethan Chlorid-Ionen abstrahiert wurden. Um nun beide Möglichkeiten zu untersuchen, wurden verschiedene weitere Synthesen durchgeführt. Die naheliegendste Methode ist natürlich, die Umsetzung von $\text{CuO}t\text{Bu}$ mit dem entsprechenden Thiol durchzuführen und auf andere nicht-halogenierte Lösungsmittel auszuweichen. Leider konnte daraus keine Kristalle oder weitere Erkenntnisse zur Zusammensetzung der Moleküle gewonnen werden.

Die Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(I) -Chlorid in Dichlormethan führte zu einem mononuklearen Cu(I) -Komplex, indem zwei Phenanthrolin-Liganden sowie ein Chlorid-Atom das Kupfer koordinieren.

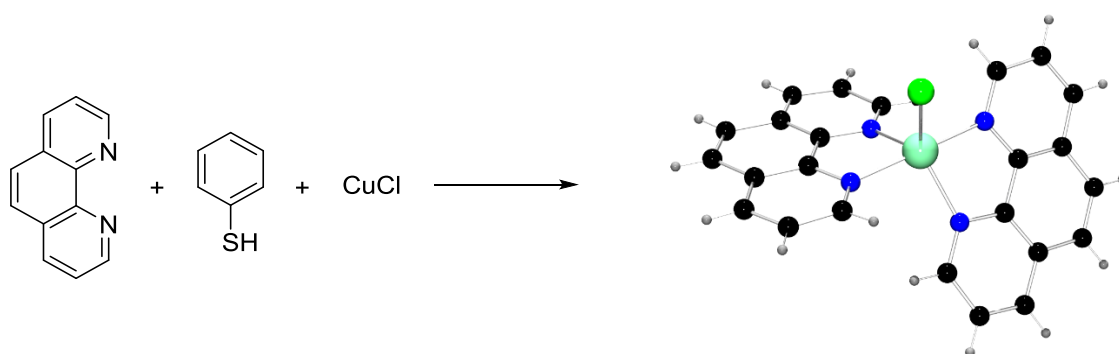


Abbildung 83: Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und CuCl in Dichlormethan.

Eine weitere Umsetzung ist in Abbildung 84 zu sehen. Es wurde 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(II)-Triflat in Acetonitril umgesetzt. Erhalten wurde ein mononuklearer Cu(II)-Komplex mit zwei Triflat-Anionen im Kristall.

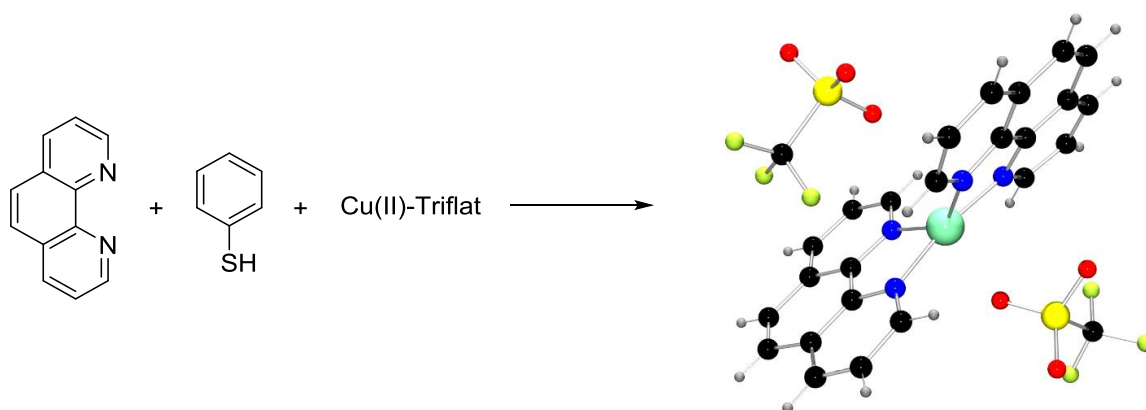


Abbildung 84: Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(II)-Triflat in Acetonitril.

Beide Strukturen sind bereits in der Literatur^[200] bekannt und intensiv charakterisiert und diskutiert mit einer Vielzahl unterschiedlicher Gegenionen oder anderer Solvensmoleküle in der Kristallstruktur. Ebenfalls bekannt sind Variationen mit zum Beispiel Neocuproin^[201] (2,6-Dimethylphenanthrolin) oder mit anderen weiter funktionalisierten Phenanthrolinen^[202].

Besonders interessant für die Fragestellung war die Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(II)-Acetat in Dichlormethan (Abbildung 85). Alle Edukte waren chloridfrei und nur das Lösungsmittel enthielt Chlorid in Form von Dichlormethan. Demnach reicht das Cu(II)-Acetat aus, um das Thiol zum Thiolat zu deprotonieren, damit es nukleophil das Kupfer angreifen kann. Jedoch war die Ausbeute relativ gering und es kristallisierte sehr viel Edukt mit aus, das abgetrennt werden musste. Ein Grund dafür kann die geringere Basenstärke des Acetat-Ions ($pK_B=9.24$) im Vergleich zum *tert*-Butanolat ($pK_B=2.78$) sein.^[203] Naheliegender ist eine Umsetzung mit einem einwertigen basischen Kupfer(I)-Salz wie Cu(I)-Acetat um entsprechende Redoxäquivalente zu vermeiden. Dies wurde ebenfalls probiert, jedoch konnte daraus kein

kristallines Produkt erhalten werden. Cu(II)-Salze wurden eingesetzt, um einen anderen Zugang zu möglichen gemischtvalenten Spezies zu erhalten.

Damit ist die Frage nach der Chloridquelle geklärt. Die Chloridquelle ist Dichlormethan. Der Angriff von Thiolaten an Dichlormethan ist nicht ungewöhnlich. A. Heuwing zeigte in seiner Dissertation, dass durch Dichlormethan Kupferkomplexe partiell oxidiert und sogar Chloratome in die Komplexe inseriert werden können.^[204] Ein weiteres Beispiel ist von Duboc *et al.* bekannt, wobei zwei Thiolate Dichlormethan angreifen, Chlorid eliminieren und so durch das Kohlenstoffatom verbrückt werden.^[90]

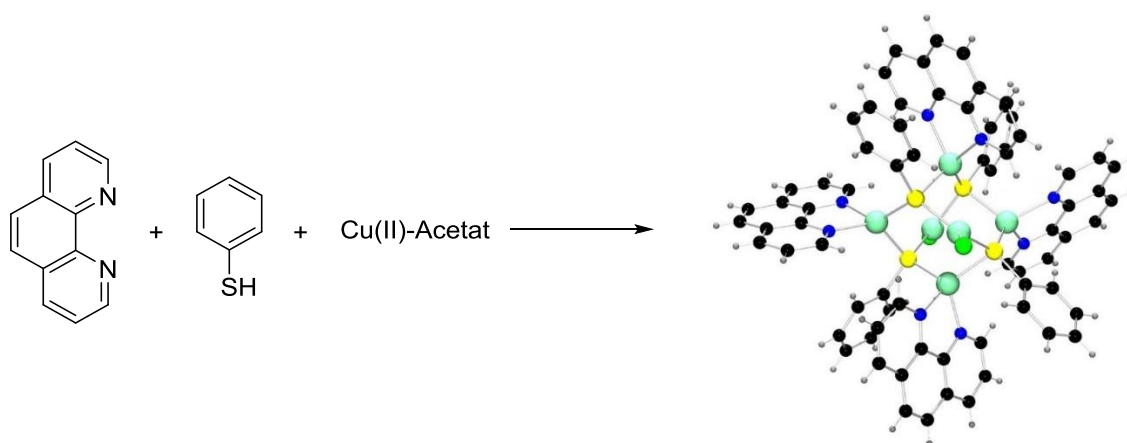


Abbildung 85: Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(II)-Acetat in Dichlormethan

Um das Verhalten der Verbindung an Luft zu untersuchen, wurde die tief-dunkle Lösung dieser ausgesetzt. Nach einiger Zeit wurde die Lösung grün und grüner Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgetrennt und erneut gelöst zum Kristallisieren. Dabei wurde der Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ erhalten, der in Abbildung 86 abgebildet ist. Diese Verbindung ist ebenfalls bereits bekannt und vollständig charakterisiert und das auch mit unterschiedlichen Halogenatomen.^[205] Wichtig ist dabei die Aussage, dass die Lösung oxidationsempfindlich ist und wahrscheinlich bei diesem Prozess der Komplex zerfällt, anstatt Sauerstoff in irgendeiner Form zu binden. Jedenfalls konnten keine weiteren Oxidationsprodukte isoliert oder identifiziert werden.

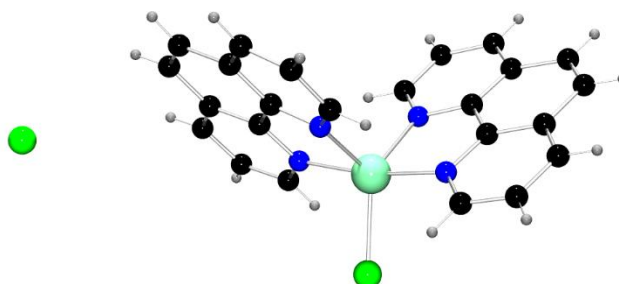


Abbildung 86: Der mononukleare Komplex $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]\text{Cl}$.

Um näher an das biologische Vorbild des Cu_A -Zentrums zu gelangen, wurde versucht, die biologisch nicht relevanten Chloridatome nachträglich zu entfernen, um eine Reorganisation zu erzwingen. Möglich ist dies durch Zugabe eines Silbersalzes oder durch Thalliumhexafluorophosphat, welches die Halogenatome als schwerlösliches AgCl oder TlCl abspaltet. Optisch erkennbar sind beide als weißer Feststoff.

Beide Routen wurden durchgeführt und es konnte jeweils dieser weiße Feststoff beobachtet werden. Die Lösungen wurden daraufhin filtriert. Nach Diffusion von Diethylether in die Lösung konnten beim Ansatz mit TlPF_6 Kristalle, die geeignet für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse waren, erhalten werden. Dabei handelt es sich um die Verbindung $[\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{PF}_6$. Somit kommt es leider nicht zu einer Reorganisation des Moleküls zum erhofften zweikernigen Komplex analog zu *Kaim* und *Tuck*, sondern zu einem Zerfall in einen einfachen mononuklearen bereits bekannten Komplex. Abbildung 87 zeigt die Struktur dieser der Verbindung im Kristall.

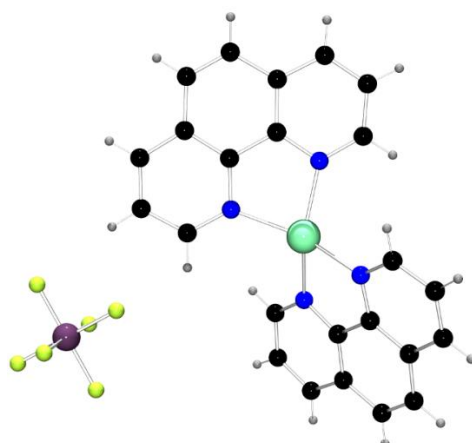


Abbildung 87: Die Struktur von $[\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{PF}_6$ im Kristall.^[206]

Diese Methoden wurden exemplarisch für den sechskernigen Komplex **K7** durchgeführt, lassen sich jedoch in gleicher Weise auf die übrigen nachfolgenden Komplexe übertragen.

4.4 Der hexanukleare Komplex $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ **K8**

Das ursprüngliche Ziel war die Synthese eines dinuklearen Komplexes, der über aliphatische Thiolatfunktion verbrückt ist. Die Umsetzung von CuOtBu mit 1,10-Phenanthrolin und *tert*-Butanthiol ergab wie im Fall des Thiophenols einen dunkelroten Feststoff, woraufhin aus Dichlormethan Kristalle, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren, gewonnen werden konnten.

Nach den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse liegt die Verbindung mit Formel $[\text{Cu}_6\text{phen}_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ **K7** vor, die monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit folgenden Zellparametern kristallisiert: $a = 19.580(4)$, $b = 18.212(4)$, $c = 29.018(4)$ Å; $\beta = 132.24(1)^\circ$. Trotz verminderter Präzision der Röntgenstrukturanalyse sind die prinzipiellen strukturellen Merkmale des Komplexes eindeutig definiert. Das liegt einerseits an schlechter Qualität der Kristalle und auch an mindestens drei fehlgeordneten Dichlormethan-Molekülen in der Elementarzelle. Eine Diskussion einzelner Bindungsparameter ist nicht sinnvoll, aber Mittelwerte sind stärker belastbar und lassen Trends erkennen, die im Hinblick auf die bisher hergestellte Verbindung und die nachfolgenden stellvertretend diskutiert werden können.

Die Molekülstruktur unterscheidet sich trotz vergleichbarer Zusammensetzung von der in Kapitel 4.2 beschriebenen Verbindung. Gemeinsam ist bei beiden, dass sechs Kupferatome ein verzerrt oktaedrisches Grundgerüst bilden. Vier Thiolat-Schwefelatome der Schwefel-Liganden bilden einen Tetraeder und verbrücken die sechs Kupferatome. Zwei der sechs Kupferatome sind durch Chlorid terminiert und die übrigen vier Kupferatome an jeweils ein Phenanthrolin gebunden. Die Oxidationsstufe der Kupferatome beträgt jeweils +1, womit die Verbindung elektronisch neutral ist.

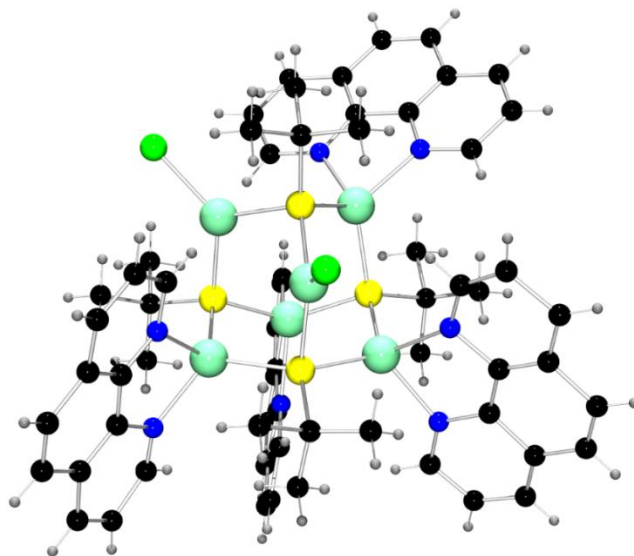


Abbildung 88: Die Struktur der Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ **K8** im Kristall.

Bei näherer Betrachtung offenbaren sich jedoch einige Unterschiede. Der wichtigste Unterschied ist, dass ein Chlorid-Ion von der Cu-Spitze des Oktaeders in die Ebene gerückt ist (Abbildung 89) und seinen Platz und eine Phenanthrolin-Liganden getauscht hat.

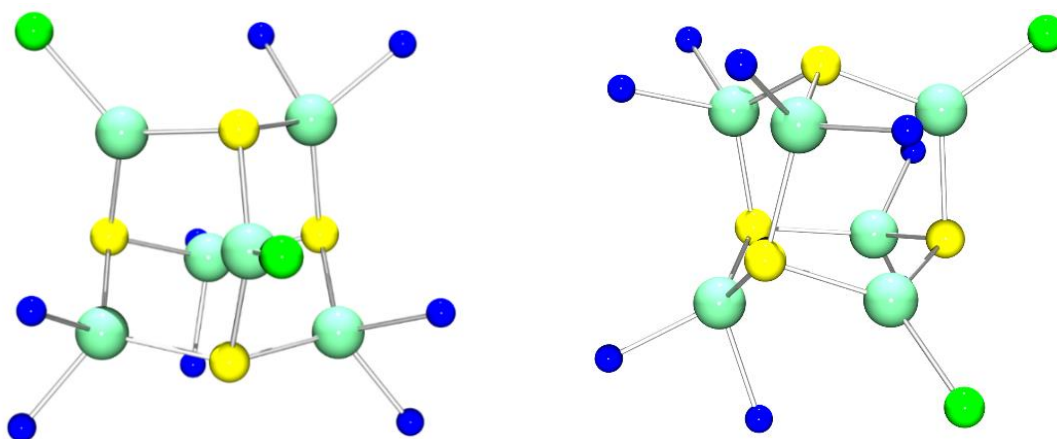


Abbildung 89: Das Grundgerüst von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SiBu})_4\text{Cl}_2]$ in zwei verschiedenen Ansichten.

Ausgehend von der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden DFT-Berechnungen mit dem TPSSh-Funktional und verschiedenen *triple-zeta*-Basissätzen durchgeführt. Tabelle 18 fasst diese Werte im Vergleich zu den Daten der Bestimmung aus dem Kristall zusammen. Es gibt in dieser Verbindung drei Paare unterschiedlicher Kupferatome. Diese liegen sich jeweils gegenüber und können durch eine zweizählige Symmetrieachse ineinander überführt werden. Der Umgebungswinkel der trigonal-kooordinierten Kupferatome beträgt näherungsweise 360° . Durch den relativ fixen Chelat-Bindungswinkel des Phenanthrolins von ungefähr 80° sind die übrigen Winkel der tetraedrischen Koordination erhöht im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel von 109.5° .

Vor allem der Basissatz def2-TZVP spiegelt die Bindungsparameter aus dem Experiment exzellent wider. Die wichtigsten Daten sind der Cu-Cu-Abstand, der mit im Mittel 3.571 \AA nahezu exakt dem Mittelwert in **K8** entspricht. Der andere wichtige Parameter ist der Schwefel-Schwefel-Abstand innerhalb des von den S-Atomen gebildeten Tetraeders. Dieser beträgt bei der DFT-Rechnung 3.763 und im Kristall 3.78 \AA . Damit wird insgesamt die Geometrie sehr gut wiedergegeben. Auffällig ist jedoch bei allen theoretischen Modellierungen, dass die eine Cu-Cl-Einheit in äquatorialer Position den übrigen Rumpf der quadratischen Fläche verzerrt. Ein Grund können elektrostatische Repulsionen des negativ geladenen Chlorid-Ions und oder sterische Gründe sein, weil im Oktaeder eine Besetzung der axialen Position durch große Liganden bevorzugt ist. Natürlich hat auch die trigonal-planare Koordination dieses Kupferatoms Auswirkungen auf die Bindungswinkel an dieser Stelle. Abbildung 90 zeigt diesen Effekt in der berechneten Struktur.

Tabelle 18: Ausgesuchte gemittelte Abstände und Winkel von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ im Kristall und DFT optimierte Struktur. Werte in Klammern zeigen einzelne Ausreißer. Durch / getrennte Werte deuten auf zwei unterschiedliche Abstandspaare hin.

	$[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ Kristall	TPSSH/def2-TZVP	TPSSH/6-311G(d)
Bindungslängen [Å]			
Cu-Cl	2.29	2.268	2.267
Cu-N	2.09 (2.16)	2.107 (2.195)	2.019 / 2.176
Cu-S	2.28	2.309 / 2.263 (Cu_{Cl})	2.273 / 2.223 (Cu_{Cl})
Cu-Cu	3.57	3.571	3.619
S-S	3.78	3.763	3.625
Winkel [°]			
S- Cu_{Cl} -S	113.4 / 119.2	126.20 / 117.86	116.44 / 113.26
S-Cu-S	111.4	107.66	104.76
N-Cu-N	79.1	77.98	79.16
Cl-Cu-S	121.9	118.91	122.52
Cu-S-Cu	107.3 (126.7)	109.44 (128.35)	108.93
Cu_{Cl} -S-Cu	111.8 / 95.7	88.08 (119.99)	102.08 / 115.93

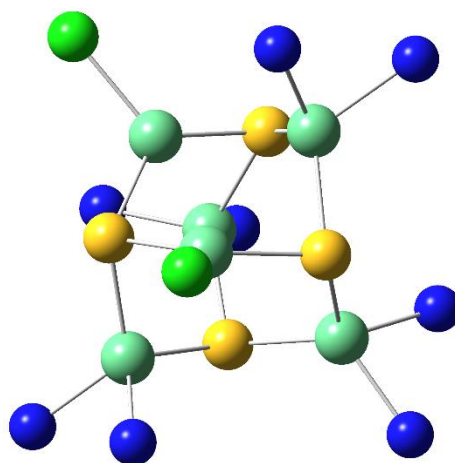


Abbildung 90: Optimierte DFT-Struktur mit TPSSH/def2-TZVP des Gerüsts aus **K8**.

Ein Cyclovoltammogramm bzw. UV-Vis-Spektren konnten nur von einer Mischung aus **K8** und **K9** aufgenommen werden. Die Beschreibung und Diskussion der Spektren erfolgt in Kapitel 4.5.

4.5 Der Kupfer(I)-Cluster $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4][\text{Cu}(\text{phen})_2]$ **K9**

Neben der Umsetzung, die zu **K8** führte, konnte eine weitere Fraktion charakterisiert werden, die zusammen mit der vorher diskutierten Verbindung auskristallisiert ist. Diese Kristalle sind in Form und Farbe nahezu identisch und konnten nicht separat voneinander hergestellt oder aber getrennt werden. Daher besteht außerdem die Möglichkeit, dass sich noch weitere Fraktionen gebildet haben, die bislang unentdeckt geblieben sind.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab eine neuartige Verbindung mit der allgemeinen Formel $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4][\text{Cu}(\text{phen})_2]$ **K9**, die triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit folgenden Zellparametern kristallisiert: $a = 17.674(4)$, $b = 22.843(4)$, $c = 24.624(4)$ Å und $\alpha = 90.12(2)$, $\beta = 108.65(1)$, $\gamma = 90.02(2)^\circ$. Der Datensatz war sehr schlecht, jedoch ist das Cu-S-Cl-Gerüst der Verbindung trotz mangelnder Präzision eindeutig definiert. In der Elementarzelle befinden sich zwei anionische $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ -Moleküle und zwei kationische $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ -Einheiten zusammen mit zahlreichen fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen. Sechse Kupferatome bilden wie in den vorherigen Strukturen ein oktaedrisches Grundgerüst. Ergänzt wird dieses Strukturmotiv durch ein weiteres siebtes Kupferatom, das verbrückend über einer Dreiecksfläche des Oktaeders liegt. Die Thiolat-Schwefelatome des *tert*-Butanthiols bilden ihrerseits wiederum ein verzerrt tetraedrisches Gerüst. Vier Kupferatome sind durch Chloridatome koordiniert und die übrigen drei Kupferatome durch jeweils einen Phenanthrolin-Liganden zuzüglich ihrer Thiolat-Koordination. Die Oxidationsstufe der Kupferatome beträgt jeweils formal +1, womit die Verbindung einfach negativ geladen ist. Abbildung 91 zeigt eine Darstellung des heptanuklearen Komplexanions ohne Wasserstoffatome.

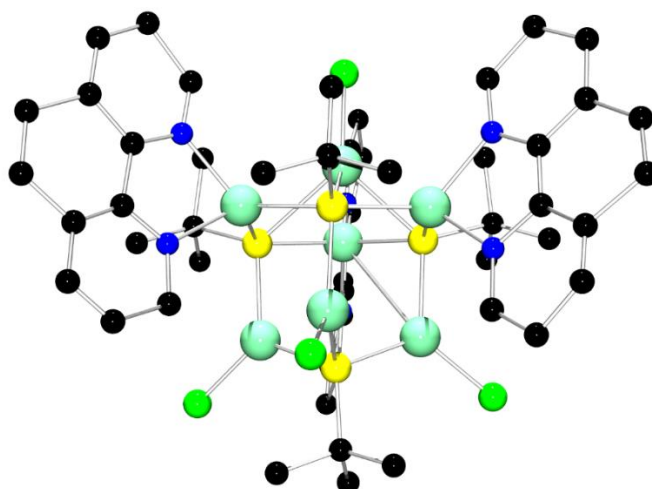


Abbildung 91: Darstellung des nicht vollständig verfeinerten heptanuklearen Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ **K9** ohne Wasserstoffatome.

Betrachtet man das Cu-S-N-Cl-Gerüst, so ergibt sich die bereits erwähnte oktaedrische Anordnung der sechs Kupferatome. Abbildung 92 zeigt eine Darstellung des Gerüsts mit eingegrautem Cu-Oktaeder. Darin erkennt man deutlich, dass die Cu-Cl-Spitze nahezu mittig über der einen Dreiecksfläche liegt. Damit ergibt sich eine Hetero-Adamantan-Struktur wie in den vorherigen Komplexen **K7** und **K8**, die jedoch zusätzlich überkappt ist. Eine andere Form der Beschreibung ist, dass die drei Kupfer-Chlorid-Ecken mit der Cu-Cl-Einheit an der Spitze (Cu_{Sp}) eine trigonal-pyramidale Anordnung bilden. Dadurch ergibt sich eine Symmetrie innerhalb des Moleküls in Form einer C_3 -Achse senkrecht in Richtung der Cu-Cl-Bindung. Abbildung 93 links zeigt eine Darstellung entlang dieser kristallographischen Symmetrieachse. Drei Cu-Cl-Einheiten besitzen eine trigonal-planare Koordination der Cu-Atome. Das Kupferatom Cu_{Sp} der Cu-Cl-Einheit hingegen ist trigonal-pyramidal umgeben. Die übrigen Kupferatome sind wie in den vorherigen Komplexen tetraedrisch von jeweils einem chelatisierenden N-Donor-Liganden (Phenanthrolin) plus zwei Thiolatfunktionen koordiniert.

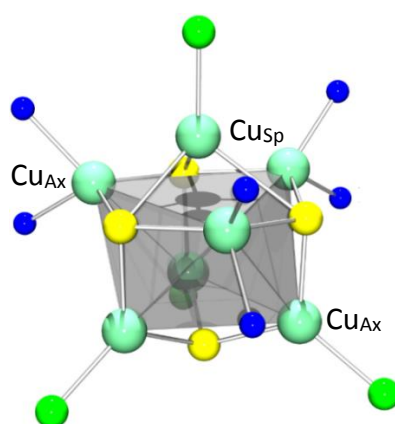


Abbildung 92: Darstellung des heptanuklearen Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{SiBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ mit grau eingezeichnetem Oktaeder, das durch sechs Cu-Atome gebildet wird.

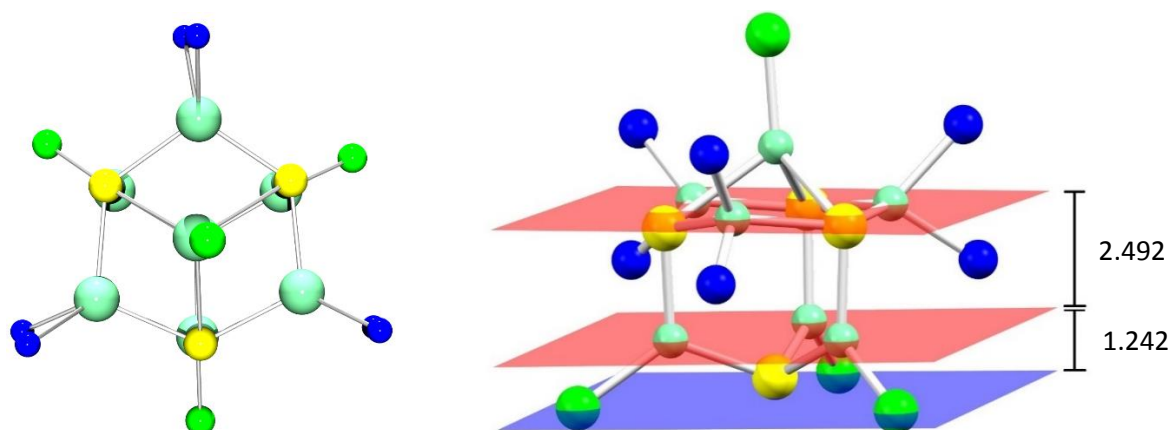


Abbildung 93: Darstellung des heptanuklearen Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{SiBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ in der Draufsicht (links) und eingezeichnete Ebenen (Cu-Ebenen rot, Chlor-Ebene blau) mit Abständen der Ebenen zueinander.

Abbildung 93 rechts beschreibt die unterschiedlichen Ebenen innerhalb des Moleküls. Rot eingezeichnet sind zwei durch jeweils drei Cu-Atome gebildete Ebenen. Diese stehen nahezu parallel übereinander mit einem Abstand von ungefähr 2.5 Å. Darunter befindet sich eine Ebene, die durch die drei Chloridatome gebildet wird. Diese besitzt einen Abstand von ungefähr 1.2 Å zur darüber liegenden. Die drei Schwefelatome in der oberen Ebene liegen näherungsweise ebenfalls in der Cu-Ebene. Diese $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Einheit ist leicht in Richtung Sesselkonformation verzerrt. Die untere $\{\text{Cu}_3\text{S}\}$ -Einheit bildet das inverse Strukturmotiv zur oberen $\{\text{Cu}_{\text{sp}}\text{S}_3\}$ -Einheit. Alle vier Schwefelatome sind μ_3 -verbrückend. Der Abstand dieser zueinander beträgt etwa 3.73 Å. Interessant ist, dass der $\text{Cu}_{\text{sp}}\text{-Cl}$ -Abstand etwas geringer ist, als der der übrigen Cu-Cl-Bindungen. Dies hängt wahrscheinlich mit der tetraedrischen Anordnung des Kupferatoms zusammen. Damit korreliert sind ebenfalls tendenziell längere $\text{Cu}_{\text{sp}}\text{-S}$ -Abstände mit 2.59 Å im Vergleich zu den übrigen Cu-S-Abständen mit 2.27 Å. Die kürzesten Cu-Cu-Kontakte innerhalb des Komplexanions liegen zwischen dem Atom Cu_{sp} und den drei darunter liegenden Cu-Atomen mit ungefähr 2.6 Å vor. Bei solch einem kurzen Abstand können Cu-Cu-Bindungen nicht ausgeschlossen werden. Die übrigen Cu-Cu-Abstände sind deutlich länger mit im Mittel 3.4 Å. Aufgrund mangelnder Präzision der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind einige Bindungsparameter noch etwaigen Änderungen unterworfen. Aus diesem Grund wurden auch DFT-Berechnungen durchgeführt, die die Geometrie und die Bindungslängen bestätigen sollen. Tabelle 19 fasst die Werte aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zusammen und stellt sie mit den Werten der TPSSh/def2-TZVP-Kombination gegenüber. Diese Kombination zeigte sich bei den vorherigen Cu(I)-Cluster-Komplexen als sehr gut in Bezug auf die Vorhersage der Bindungsparameter. So auch hier passen die Werte von Experiment und Theorie zusammen, wodurch bekräftigt wird, dass das Molekülgerüst so vorliegt, wie es die Kristallstrukturanalyse sagt.

Tabelle 19: Ausgesuchte mittlere Abstände und Winkel von $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$. Diese Werte entstammen einer vorläufigen aber vollständig definierten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

	$[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ Kristall	TPSSh/def2-TZVP
Bindungslängen [Å]		
Cu-Cl	2.25 (2.20 Cu_{Sp})	2.244 / 2.270
Cu-N	2.09	2.117
Cu_{Sp} -S	2.59	2.573
Cu-S	2.27	2.282
Cu-Cu	3.37	3.483
Cu_{Sp} -Cu	2.64	2.608
Cu_3 - Cu_3 (Ebenen, trigonales Antiprisma)	2.49	2.572
Cu_{Ax} - Cu_4 -Ebene (Quadratische Grundfläche des Oktaeders)	2.36(Cu_{Cl}) / 2.65	2.366(Cu_{Cl}) / 2.704
S-S	3.73	3.776
Winkel [°]		
S- Cu_{N} -S	109.9	109.79
S- Cu_{Cl} -S	114.3	113.54
S- Cu_{Ax} -S	91.5	93.90
N-Cu-N	77.1	78.59
Cl-Cu-S	122.8	123.19
Cl- Cu_{Sp} -S	124.1	122.46
Cu_{Cl} -S- Cu_{Cl}	106.4	107.06
Cu_{Cl} -S- Cu_{N}	95.8	97.29
Cu_{Sp} -S- Cu_{Cl}	122.2	120.09
Cu_{Sp} -S- Cu_{N}	65.3	64.44

Da die beiden Komplexe **K8** und **K9** nicht getrennt werden konnten, wurde von einer Lösung beider Komponenten ein UV-Vis-Spektrum mit verschiedenen ungefähren Konzentrationen aufgenommen. Abbildung 94 zeigt dieses Spektrum in Dichlormethan. Dies sieht frappierend ähnlich aus zu dem Spektrum von **K7** in Kapitel 4.2. Das kann bedeuten, dass sich die Komplexe in Lösung ähnlich verhalten und eventuell in kleinere einheitliche Fragmente zerfallen. Erkennbar ist eine Bande um 450 nm. Vor 300 nm ist eine sehr große nicht aufgelöste Bande mit hohen Extinktionskoeffizienten, die wahrscheinlich von Ligand-Ligand-Übergängen stammt. Bei hohen Konzentrationen sind ebenfalls Übergänge bis hin zu 700 nm zu erkennen,

die sich als breite Absorptionsbande entpuppt. Darunter können sich viele Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge befinden, die jedoch nicht explizit aufgeteilt werden können.

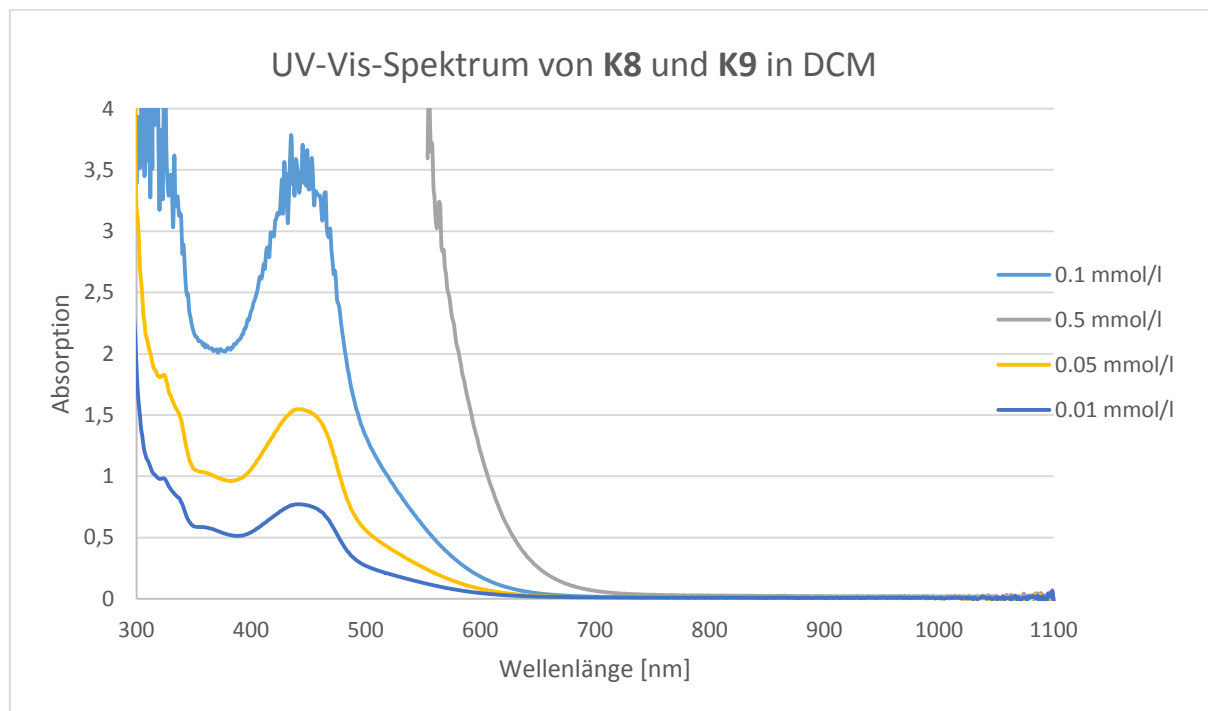


Abbildung 94: UV-Vis-Spektrum von **K8** und **K9** in Dichlormethan bei Raumtemperatur und verschiedenen Konzentrationen.

Zu der Verbindung **K8** und dem Komplexanion aus **K9** wurden TD-DFT-Berechnungen durchgeführt. Abbildung 95 zeigt das theoretische Spektrum von **K8** mit dem B3LYP-Hybrid-Funktional und zwei verschiedenen Basissätzen und Abbildung 96 das des Komplexanions. Auffällig ist zunächst, dass für beide Verbindungen ähnliche Spektren vorausgesagt werden, jedoch mit leichter Variation der Bandenposition. Beim 6-31G(d)-Basissatz sind außerdem einige berechnete Exkursionskoeffizienten anders. Es sind sehr viele MLCT-Übergänge der d^{10} -Kupferatome in unbesetzte p -Orbitale des Phenanthrolins zu sehen. Diese kommen aus verschiedenen HOMOs mit mehrheitlichem Cu-S-Charakter, wobei der Cu-Charakter hier überwiegt. In allen theoretischen Modellierungen werden Übergänge mit hohen Oszillatorstärken bis ungefähr 800 nm vorhergesagt. Die Farbe der Komplexe ist tief-dunkelrot bis schwarzbraun. Verifiziert wurden diese niederenergetischen Übergänge bei hohen Wellenlänge durch TD-DFT-Berechnungen mit einem *triple-zeta*-Basissatz, der diese ebenfalls an dieser Stellen mit vergleichbaren Oszillatorstärken bestimmt. Für ein komplettes Spektrum mit ungefähr 500 Übergängen, um in den Bereich von 250 nm zu gelangen, ist dies mit einem extrem hohen Rechenaufwand aufgrund der Größe des Systems und der Vielzahl an Kupferatomen nicht prak-

tikabel. Eine finale Bewertung der theoretischen Spektren ist nicht final möglich, da keine hinreichenden Aussagen darüber getroffen werden können, wie die Verbindungen in Lösung vorliegen.

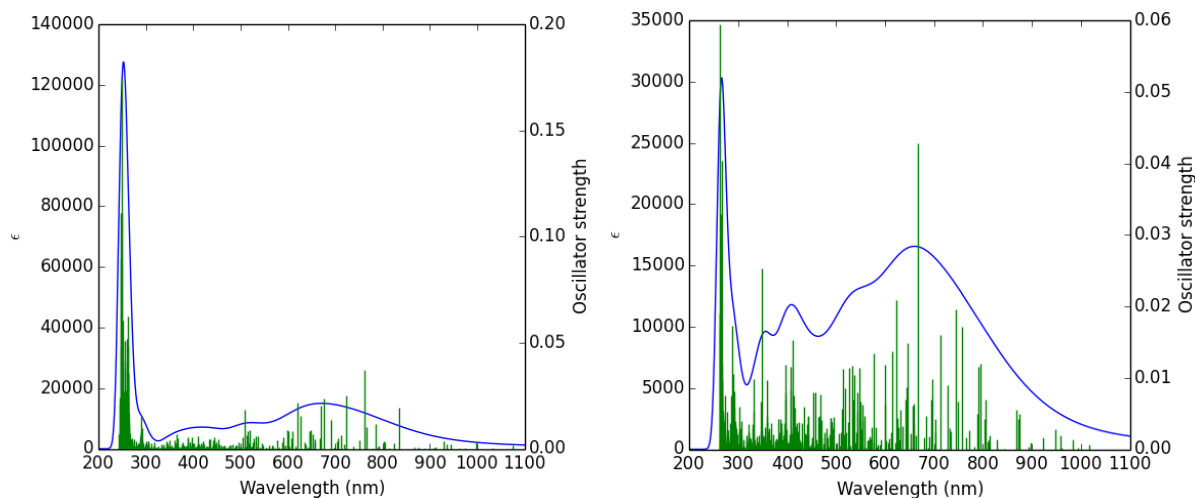


Abbildung 95: Berechnete UV-Vis-Spektren der Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SiBu})_4\text{Cl}_2]$ **K8**. B3LYP/def2-SVP, 750 Übergänge, links; B3LYP/6-31G(d), 550 Übergänge, rechts.

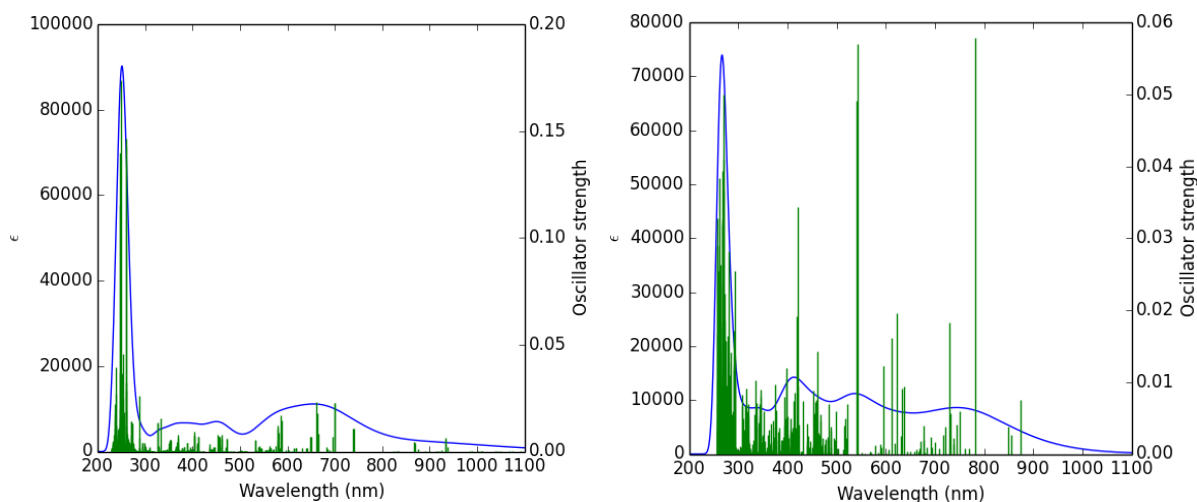


Abbildung 96: Berechnete UV-Vis-Spektren vom Anion $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{SiBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$. Links B3LYP/def2-SVP mit 750 berechneten Übergängen. Rechts B3LYP/6-31G(d) mit 450 Übergängen.

Ein Cyclovoltammogramm einer Mischung unbekannter Verhältnisse von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{S}_{\text{ph}})_4\text{Cl}_2]$ **K8** und $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{SiBu})_4(\text{CuCl})_4][\text{Cu}(\text{phen})_2]$ **K9** wurde mit einer ungefähr 1 mmolaren Lösung der Verbindungen in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 97 zeigt das Spektrum in einem Bereich von -1.0 bis +0.2 V bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert und zeigt zwei Oxidationspeaks bei -0.11 und -0.01 V. Eine Zuordnung ist nur schwer möglich, da es sich um ein Gemisch handelte und entweder Kupfer, das Thiolat, das Phenanthrolin oder eines der

Chloridatome in diesem Bereich oxidiert werden können. Im reduktiven Bereich ist ein Minimum bei -0.47 V zu sehen. Eine schwache zusätzliche Bande lässt sich bei -0.1 V erahnen. Weitere Redoxreaktionen sind bei der Komplexmischung nicht vorhanden.

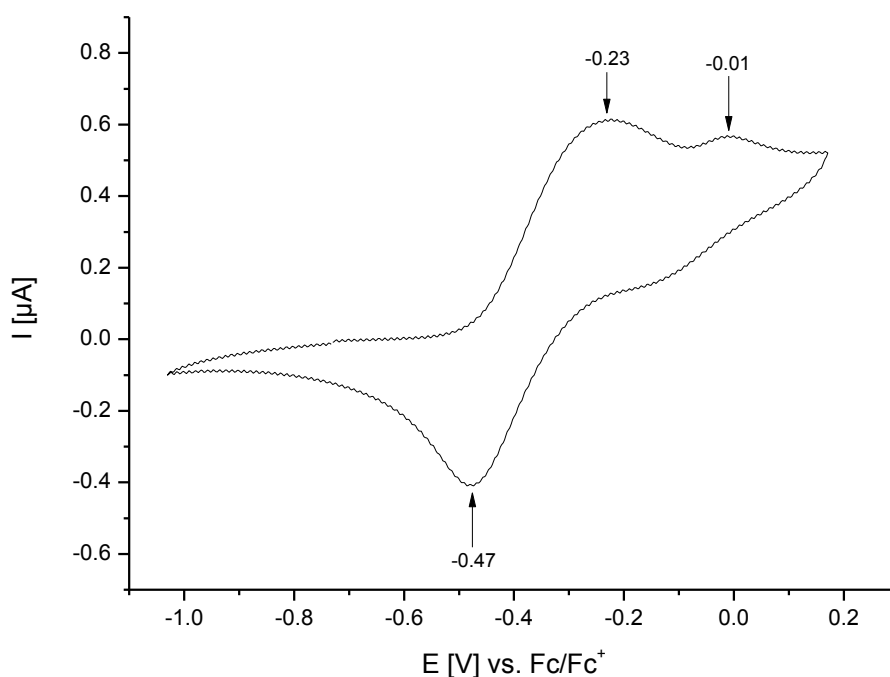


Abbildung 97: Cyclovoltammogramm von **K8** und **K9** in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

4.6 Der siebenkernige Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ **K10**

Eine weitere isomere Struktur wurde bei der Resynthese der vorherigen Komplexe **K8** und **K9** gefunden. Dementsprechend wurden die Reaktionsbedingungen gleich gehalten und auch diese Verbindung konnte aus Dichlormethan als rotes kristallines Produkt isoliert werden. Es handelt sich um die neutrale siebenkernige Verbindung $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ **K10**. Die vorläufigen Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mangeln an Präzision, sind jedoch eindeutig in der Beschreibung des Gerüsts der Verbindung. Daher ist eine genaue Diskussion einzelner Bindungslängen mit relativ großen Fehlern behaftet, jedoch sind Mittelwerte stärker belastbar und können daher in Bezug auf die Struktur der Verbindung diskutiert werden.

K10 kristallisiert in einer orthorhombischen Raumgruppe mit folgenden Parametern: $a = 12.283$, $b = 21.672$ und $c = 28.271$ Å. In der vorläufigen Raumgruppe P1 befinden sich vier Komplex-Moleküle und zahlreiche fehlgeordnete Dichlormethan-Moleküle. Abbildung 98

zeigt das Gerüst der Verbindung in zwei verschiedenen Ansichten. Diese, ebenfalls vergleichbar zu den vorherigen und nachfolgenden Verbindungen, Hetero-Adamantan-artige-Struktur besitzt ein analoges aber signifikant verschiedenes Motiv: Vier Kupferatome bilden eine rautenförmige Anordnung mit einer kurzen Seite von gemittelt 3.33 \AA und der längeren Seite mit 3.93 \AA . Oberhalb (Abb. 98, rechts) befindet sich ein Kupferatom mit einem Cu-Cu-Abstandspaar von 2.92 respektive 2.77 \AA und bildet somit eine verzerrt quadratisch pyramidale Anordnung. Unterhalb der Cu_4 -Ebene befinden sich zwei Kupferatome mit einem Abstand zu den benachbarten Kupferatomen von 3.13 bzw. 2.97 \AA . Diese beiden Kupferatome besitzen selbst einen sehr kurzen Abstand zueinander von ungefähr 2.49 \AA , was sogar in der Region von Cu_A liegt. Damit sind insgesamt drei Kupferatome trigonal-planar von einem Chlorid terminiert und durch jeweils zwei Thiolat-Funktionen koordiniert. Drei Kupferatome sind durch den chelatierenden Phenanthrolin-Liganden und die S-Liganden tetraedrisch umgeben. Das siebte Kupferatom ist linear koordiniert mit einem S-Cu-S-Winkel von 168.7° . Damit ergeben sich drei verschiedene Koordinationsmodi innerhalb der Struktur. Durch Koordination eines Chlorid-Liganden entspricht das Gerüst dem Anion der Verbindung **K9**. Eine Phenanthrolin-Koordination würde einem Ligandensatz vergleichbar wie **K11** (vgl. Kapitel 4.8) entsprechen.

Die vier Schwefelatome bilden einen gestreckten Tetraeder mit durchschnittlichen S-S-Abständen von 3.79 und einem langen Abstand von 4.31 \AA . Außerdem existieren auch bei den Cu-S-Abständen zwei Paare: Einmal ein Satz mit einem etwas kürzeren Cu-S-Abstand mit 2.19 \AA und der übrige Satz mit 2.31 \AA . Als Symmetrieelement liegt innerhalb des Moleküls eine Spiegelebene vor (senkrecht durch die Mitte des Gerüsts in Abbildung 98 rechts). Der N-N-Chelatwinkel beträgt gemittelt 77.4° und führt zu einer Erhöhung der Winkel dieser tetraedrisch koordinierten Kupferatome in Bezug auf den idealtypischen Wert.

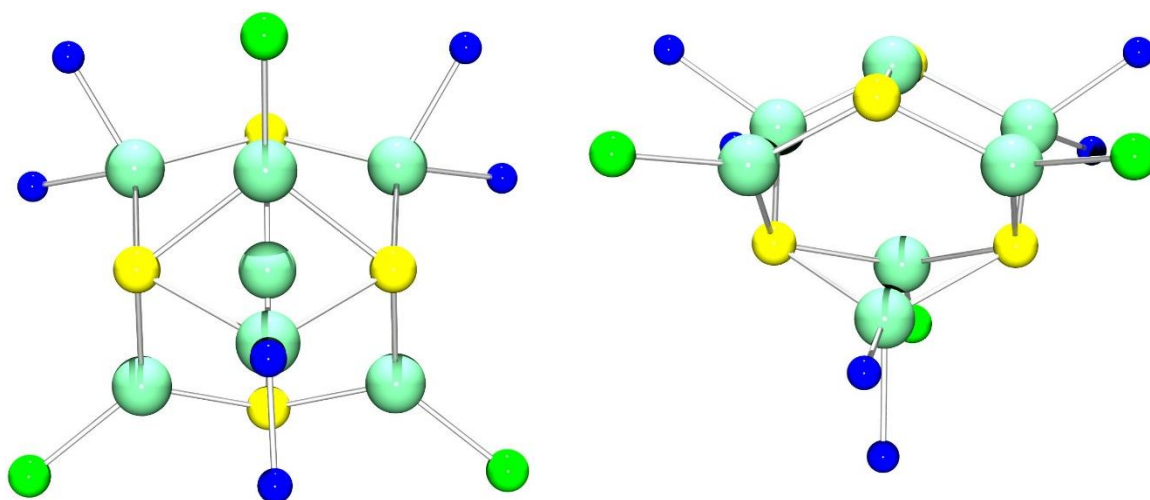


Abbildung 98: Darstellung der Gerüst-Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{SfBu})_4\text{Cl}_3]$ **K10**.

Abbildung 99 zeigt die direkte Verwandtschaft zu Verbindung **K9**. Unterschiedlich ist das lineare koordinierte Kupferatom, im Gegensatz zur trigonal-planaren Koordination des selbigen in **K9**. Daraus resultierend ist eine Verzerrung des daran koordinierten μ_3 -Thiolates am Fuß der Verbindung. Ein weiterer Unterschied ist die andere Koordination der CuCl-Einheit an der Spitze der Verbindung. Hier ist sie trigonal planar-koordiniert. Eine Thiolat-Funktion beteiligt sich nicht an der Koordination dieser Einheit und weicht von einer Sesselkonformation des $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Ringes ab. Dies resultiert auch in den beschriebenen einen deutlich längeren S-S-Abstand. Tabelle 20 fasst die wichtigsten Abstände und Winkel zusammen.

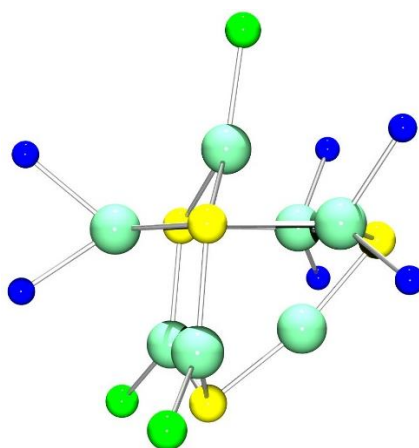


Abbildung 99: Darstellung des Gerüsts von **K10** in analoger Ansicht zu **K9**.

Tabelle 20: Ausgesuchte Abstände und Winkel von **K10**.

	[Cu₇(phen)₃(StBu)₄Cl₃] K10
Abstände [Å]	
Cu-Cl	2.21
Cu-N	2.03 / 2.11
Cu-S	2.19 / 2.31
Cu-Cu	2.92 / 2.77 3.13 / 2.97 (2.49)
S-S	3.79 (4.31)
Winkel [°]	
S-Cu _{Cl} -S	110.2
S-Cu _N -S	111.6
S-Cu _{lin} -S	168.7
S-Cu-N	115.9
Cl-Cu-S	124.3
N-Cu-N	77.4

4.7 Die Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11**

Die Umsetzung von CuOtBu mit 1,10-Phenanthrolin und Benzylmercaptan ergab einen tief dunkelroten Feststoff. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in Dichlormethan konnten daraufhin Kristalle, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren, gewonnen werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab eine neuartige Verbindung mit der allgemeinen Formel $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11**, die triklin in der Raumgruppe P1 mit folgenden Zellparametern kristallisiert: $a = 12.465(3)$, $b = 16.026(3)$ und $c = 20.793(4)$ Å; $\alpha = 81.15(2)$, $\beta = 86.29(2)$ und $\gamma = 70.00(2)^\circ$. Die Elementarzelle enthält zwei fehlgeordnete Dichlormethan-Moleküle. Neben den dunkelroten Kristallen bildeten sich auch hellgelbe Kristalle, die jedoch nicht einkristallin waren. Außerdem gab es noch vereinzelt schwarzbraune Kristalle (vgl. Kapitel 4.8), die ebenfalls nicht für die Untersuchung durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Struktur **K11** beinhaltet sieben Kupferatome, wobei drei davon von Chloridatomen koordiniert werden. Die übrigen vier Kupferatome sind von jeweils einem Phenanthrolin und zwei Thiol-Resten tetraedrisch koordiniert. Zur Kompensation der Ladung existieren insgesamt vier Thiolat-Funktionen vom Benzylmercaptan. Damit ist die Verbindung neutral. Abbildung 100 zeigt eine Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{Benzylmercaptan})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11**.

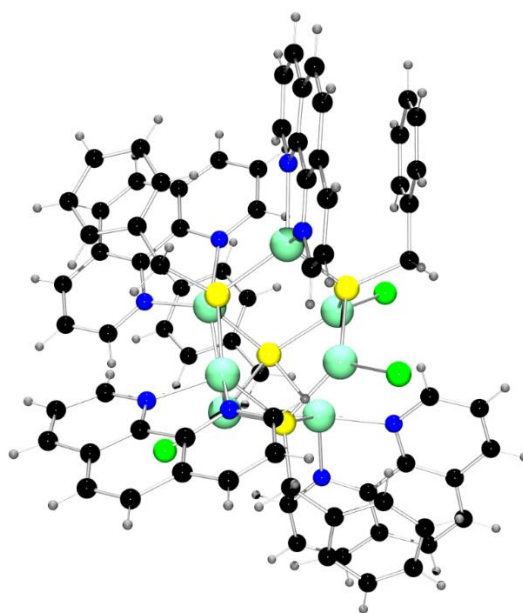


Abbildung 100: Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11**.

Die Schwefelatome bilden einen verzerrten Tetraeder innerhalb des Moleküls mit einem durchschnittlichen S-S-Abstand von 3.657 Å. Die Beschreibung der Anordnung der Kupferatome gestaltet sich schwieriger. Sechs Kupferatome bilden ein trigonales Prisma. Über diesem Körper befindet sich das siebte Kupferatom, das sich nahezu mittig oberhalb einer quadratischen Fläche des trigonalen Prismas befindet. Die Abstände dieses Kupferatoms (Cu_{Sp}) zu den nächsten Kupferatomen betragen durchschnittlich 3.741 Å. Wie in vorher diskutierten Verbindungen existieren auch hier mehrere Sorten von Kupferatomen. Einmal die trigonal-planar koordinierten Kupferatome, die von einem Chloridatom und zwei Thiolat-Funktionen umgeben sind und die restlichen vier Kupferatome mit tetraedrischer Koordination vervollständigt durch die N-Atome des Phenanthrolins. Dabei unterscheiden sich die Kupferatome zusätzlich durch ihre nächsten Nachbarn. Auffällig ist dabei, dass immer ein kürzerer Cu-N- und ein längerer Cu-N-Bindungsabstand existiert mit einem Mittelwert von 2.074 Å beim kürzeren bzw. beim längeren Abstand mit 2.133 Å.

Bedingt durch die unterschiedliche Koordinationsumgebung ergeben sich unterschiedlichen Winkel um die betreffenden Kupferatome. Bei der trigonal planaren Koordination sind die Winkel um das Kupfer näherungsweise 120° . Die Summe der Umgebungswinkel beträgt 360° . Bedingt durch den gemittelten Chelat-Bindungswinkel des Phenanthrolins von 79.24° sind die übrigen Werte dementsprechend höher als bei einer idealtypischen Koordination von 109.5° . Abbildung 101 zeigt zwei verschiedene Darstellungen des Gerüsts der Verbindung. Links ist die erwähnte trigonal-prismatische Geometrie dargestellt und rechts in der Abbildung wird deutlich, dass ein Thiolatschwefel drei Kupferatome mit N-Donor-Funktion koordiniert.

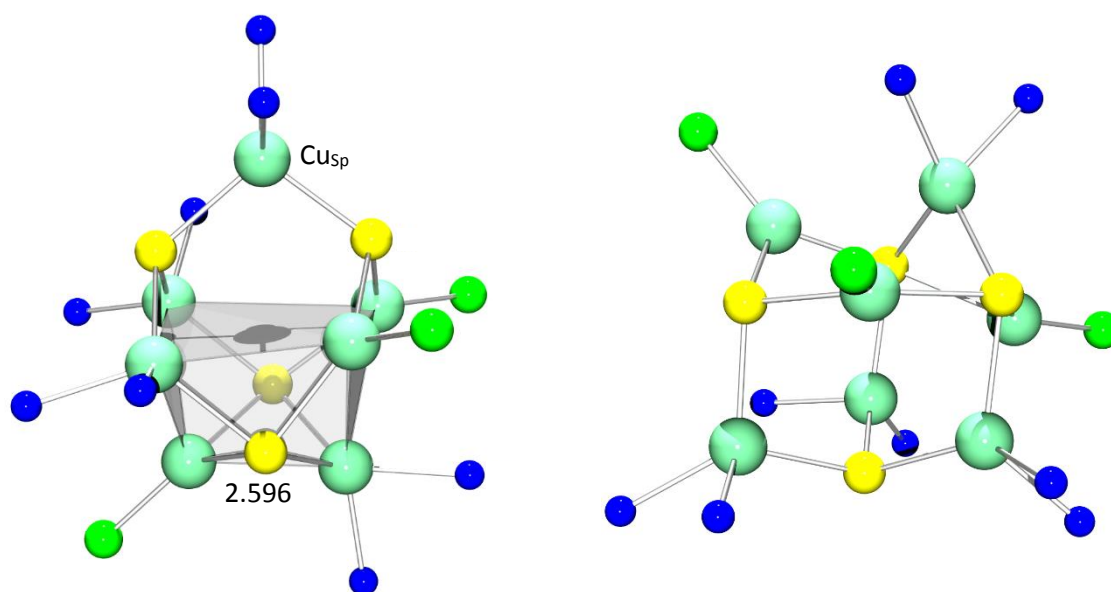


Abbildung 101: Darstellung der Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11. Grau eingefärbt ist das trigonale Prisma, gebildet durch sechs Kupferatome. Rechts alternative Darstellung mit Blick auf die $\{\text{CuN}_2\}_3$ -Ebene.

Eine andere Form der Darstellung zeigt Abbildung 102. Auf der linken Seite erkennt man dort, dass im oberen Teil der Verbindung das $\{Cu_3S_3\}$ -Gerüst eine Sesselkonformation bildet. Die unteren vier Kupferatome liegen in einer Ebene und werden durch ein μ_4 -Thiolatatom verbrückt. Neben diese existiert ein weiteres μ_4 -Thiolatatom, wohingegen die übrigen beiden Thiolat-Funktionen μ_3 -verbrückend sind. Diese Konstellation ist sehr selten (vgl. Kapitel 3.5). In der rechten Darstellung zeigt sich, dass sich dieses Grundgerüst von den beiden sechskernigen Verbindungen ableitet. Es ist eine Hetero-Adamantan-Struktur bei dem ein Kupferatom ersetzt wurde durch ein Paar mit einem sehr kurzen Cu-Cu-Abstand (2.596 Å). Eine Cu-Cl-Einheit befindet sich auf der Spitze des Cu-Oktaeders (axiale Position) und hat einen mit 2.250 Å deutlich längeren Cu-Cl-Abstand als die beiden übrigen mit durchschnittlich 2.197 Å. Vergleichbar mit **K8** ist, dass eine weitere Cu-Cl-Einheit sich in benachbarter Position befindet. Zudem weist diese Struktur signifikante Gemeinsamkeiten zur ebenfalls siebenkernigen Struktur von **K10** auf und die Kupferatome sind bis auf einen fehlenden Phenanthrolin-Liganden in ihrer Ligandensphäre der koordinierenden Funktionen identisch. Dadurch könnten diese Struktur motive durch geringfügige Reorientierung ineinander überführt werden.

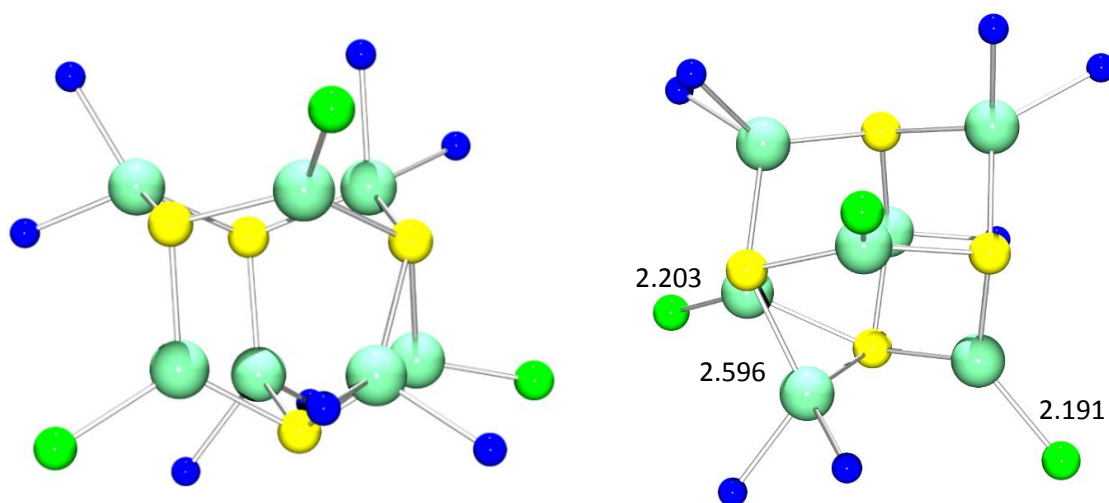


Abbildung 102: Alternative Darstellung von $[Cu_4(phen)_4(SBz)_4(CuCl)_3]$ **K11** (Bindungslängen in Å).

Insgesamt weist diese Verbindung verschiedene bisher nicht experimentell realisierte strukturelle Aspekte auf. Zusätzlich kommt hinzu, dass die aromatischen Ringe des Benzylmercaptans sich parallel zu den Phenanthrolin-Resten ausrichten. Ein Phenanthrolin-Rest wird von zwei aromatischen Ringstrukturen, die sich sandwichartig in einem Abstand von ungefähr 3.4 Å befinden, koordiniert. Zwei Phenanthroline haben einen parallel zu ihnen orientierten Benzylmercaptan-Rest mit einem ähnlichen Abstand und bei einem Phenanthrolin ist keine parallele Anordnung eines aromatischen Ringes zu beobachten. Diese Art der Orientierung kann als Überlappung der Elektronenwolken (π -Stacking) und damit als Beitrag zur Stabilisierung betrachtet werden. Das Konzept des π -Stackings ist jedoch immer noch ein kontrovers diskutiertes

Thema.^[207] Abbildung 103 zeigt die sandwichartige Koordination von zwei- und rechts daneben die einfache Koordination eines Benzylmercaptan-Ringes parallel zum aromatischen System des Phenanthrolins.

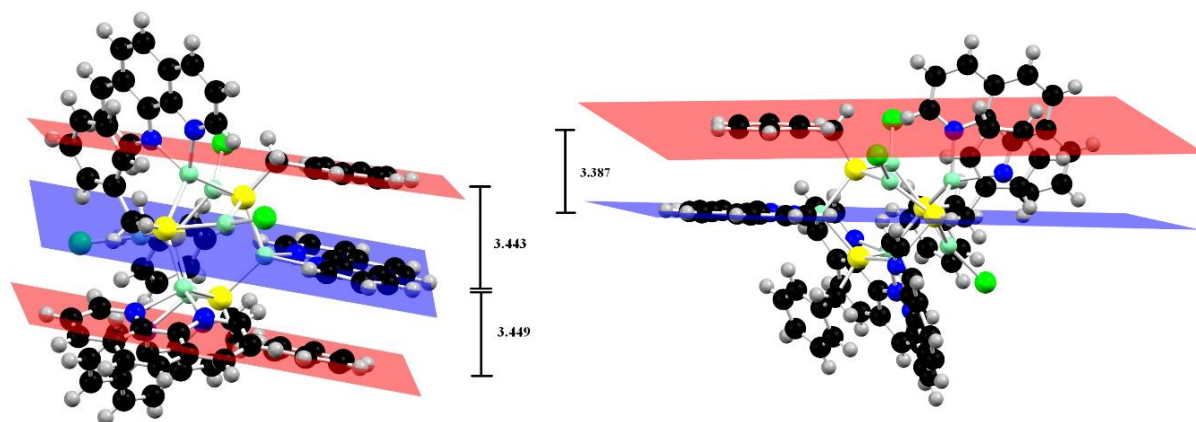


Abbildung 103: Darstellung des unterschiedlichen π -Stackings der aromatischen Ringe mit farblich markierten Ebenen inklusive Abstände der Zentroide zueinander.

Eine Übersicht der wichtigsten Bindungsparameter ist in Tabelle 21 zu finden. Daneben stehen die berechneten Werte mit dem TPSSh-Funktional und dem def2-TZVP-Basissatz. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten. Die Kombination liefert für alle Modellierungen stets gute bis sehr gute Werte.

Tabelle 21: Ausgesuchte gemittelte Abstände und Winkel von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$

	$[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ Kristall K11	TPSSh/def2-TZVP
Bindungslängen [Å]		
Cu-Cl	2.197 (2.250)	2.228 (2.293)
Cu-N	2.074 / 2.133	2.094 / 2.144
Cu _N -S	2.298	2.319
Cu _{Cl} -S	2.277	2.289
Cu-Cu	3.741(Cu _{Sp}) / 2.975 (2.596)	3.782(Cu _{Sp}) / 3.064 (2.620)
S-S	3.657	3.782
Winkel [°]		
S-Cu _N -S	112.63 (97.84)	110.47 (98.37)
S-Cu _{Cl} -S	117.05 (97.77)	119.09 (99.50)
N-Cu-N	79.24	78.66
Cl-Cu-S	120.49 (141.30)	119.63 (137.97)
Cu _{Cl} -S-Cu _{Cl}	103.58 (128.44)	103.20 (125.69)
Cu _{Cl} -S-Cu _N	90.53 (73.40)	84.94

Bemerkenswert ist, dass die Ebenen durch die Kappen des trigonalen Prismas zusammenlaufen. An der weitesten Stelle sind die Abstände zur gegenüberliegenden Kappe ungefähr 3.48 Å. Diese laufen bis auf den sehr kurzen Abstand von 2.55 Å zusammen. Abbildung 104 zeigt dieses Zusammenlaufen der Ebenen mit den entsprechenden Abständen in Tabelle 22.

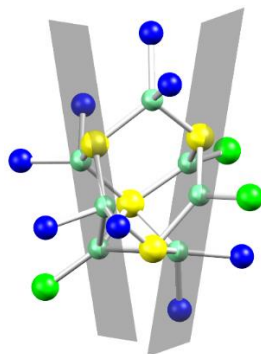


Abbildung 104: Das Gerüst der Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ mit eingezeichneten Ebenen (grau) durch die Dreiecksflächen des trigonalen Prismas.

Tabelle 22: Abstand der Cu-Atome zur gegenüberliegenden Ebene des trigonalen Prismas in Å.

Linke Seite	Rechte Seite
3.479	3.460
2.975	3.102
2.553	2.528

Ein Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11** wurde mit einer 1 mmolaren Lösung der Verbindung in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 105 zeigt das Spektrum in einem Bereich von -1.5 bis +1.5 V bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert und zeigt drei Oxidationspeaks bei 0.26, 0.88 und 1.17 V im positiven Potentialbereich. Ein Reduktionspeak befindet sich bei 0.52 V und zwei schwach ausgeprägte Signale zwischen -0.30 und -0.70 V. Der extrem hohe Peak bei -0.60 V stammt von Ablagerungen auf der Elektrode und wird zudem bei jedem Durchfahren des Cyclovoltammogramms größer. Dies kann auf eine etwaige Zersetzung oder auf geringe Verunreinigungen der Substanz zurückzuführen sein.

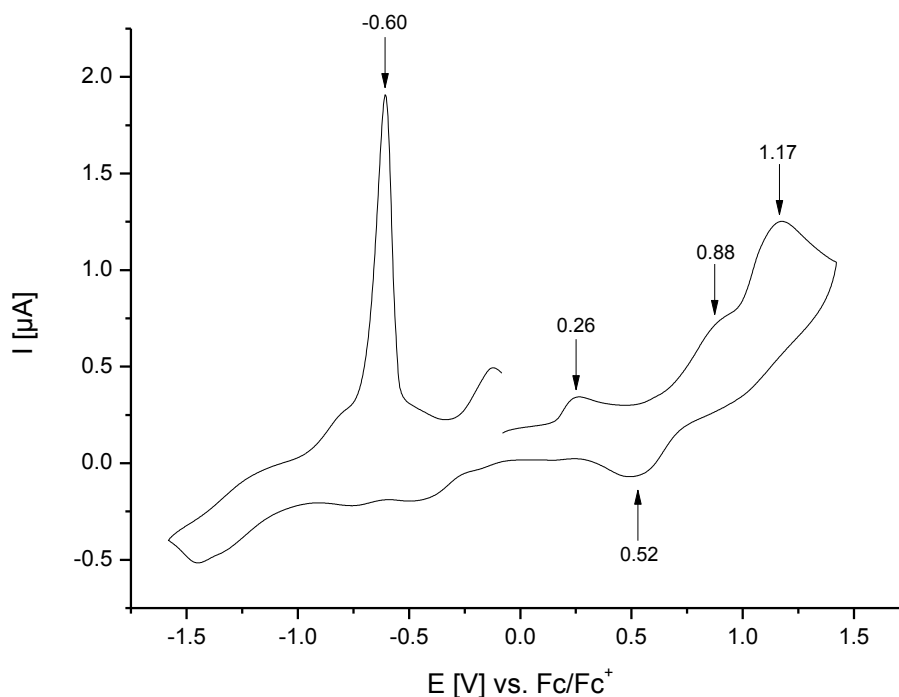


Abbildung 105: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11** in Dichlormethan im Potentialbereich von -1.5 bis 1.5 V gegen Fc/Fc^+ .

Daneben wurden ein UV-Vis-Spektrum (Abbildung 105) der Verbindung **K11** bei Raumtemperatur und in verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Dies ist nahezu 1:1 vergleichbar mit den vorherigen Cu-Phenanthrolin-Spektren und zeichnet sich durch eine Absorptionsbande bei ungefähr 440 nm aus. Bei höheren Konzentrationen reichen diese Übergänge bis hin zu 700 nm, was auch hier für viele MLCT-Übergänge spricht. Die verblüffende Ähnlichkeit kann auch hier wieder ein Zeichen dafür sein, dass sich die Verbindung beim Lösen in Dichlormethan in kleinere Fragmente zersetzt.

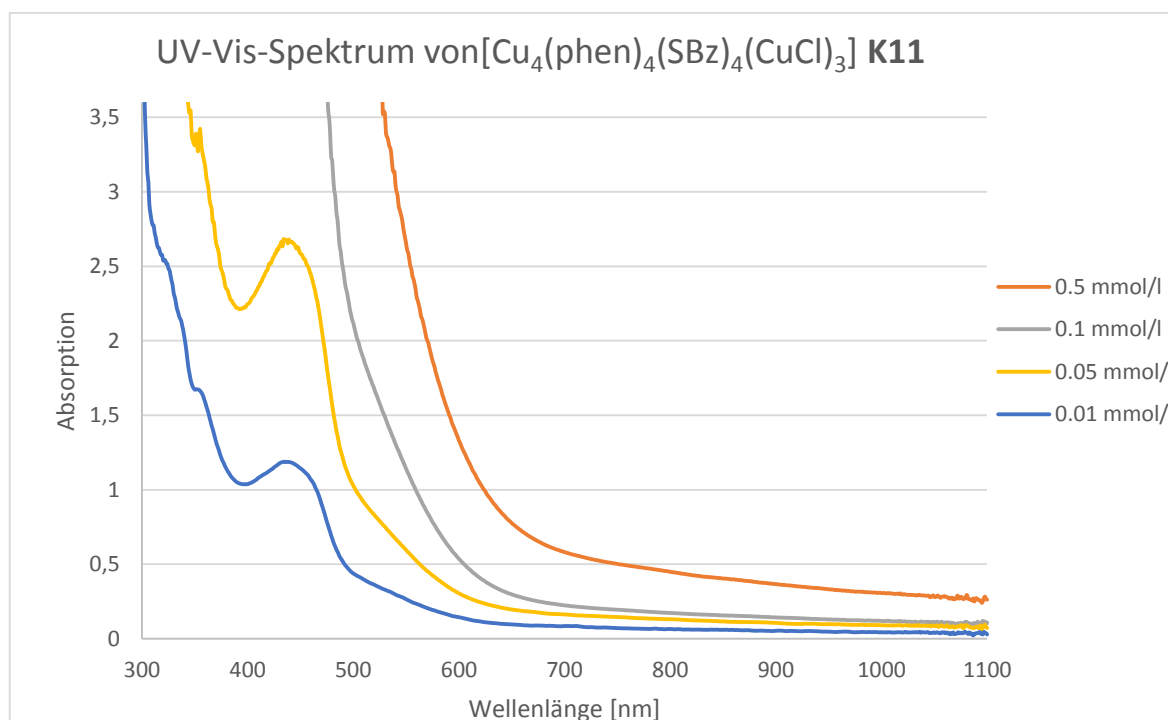


Abbildung 106: UV-Vis-Spektrum von K10 in Dichlormethan bei Raumtemperatur und verschiedenen Konzentrationen.

4.8 Der dekanukleare Kupfer(I)-Cluster-Komplex K12

Die Umsetzung von CuOtBu mit 1,10-Phenanthrolin und *tert*-Butyl-Benzylmercaptan ergibt einen braunschwarzen Feststoff. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Dichlormethan konnten Kristalle, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse waren, gewonnen werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt eine Verbindung mit der allgemeinen Formel $[\text{Cu}_{10}(p\text{-}t\text{Bu-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ K12, die in der trigonalen Raumgruppe $\bar{P}31c$ mit folgenden Zellparametern kristallisiert: $a = b = 20.963(4)$ und $c = 21.302(4)$ Å. Das Ergebnis der Analyse ist vorläufig, jedoch ist die Struktur der Verbindung gesichert. Eine Darstellung der Struktur im Kristall zeigt Abbildung 107 (ohne H-Atome). Einige *tert*-Butyl-Reste sind fehlgeordnet und das Molekül besitzt eine kristallographische dreizählige Achse, wodurch sich die Atome des Thiolat-Liganden an der Spitze des Moleküls über drei kristallographische Positionen mit einer Verteilung von jeweils $1/3$ über diese Positionen anordnen. Die Verbindung besteht aus zehn Kupferatomen mit der Oxidationsstufe +1. Die Ladung wird kompensiert durch zehn *tert*-Butyl-Benzylmercaptan-Thiolat-Liganden. Vervollständigt wird das Molekül durch drei Phenanthrolin-Liganden, die jeweils ein Kupferatom koordinieren. Die organischen Liganden orientieren sich ringförmig um das Molekül mit der über drei Positionen verteilten Spitze. Diese

Anordnung kommt einer Minimierung sterischer Effekte entgegen und schirmt das Molekül nach außen hin durch die unpolaren *tert*-Butylgruppen in *para*-Stellung ab. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Kristalle keine sichtbaren Änderungen durch Oxidation an Luft im Festkörper durchlaufen, obwohl zehn Kupfer(I)-Ionen vorhanden sind, die sich potentiell oxidieren lassen. Interessanterweise sind in der Verbindung keine Chlorid-Ionen wie in den vorherigen Komplexen mit Phenanthrolin enthalten. Diese Struktur konnte ebenfalls aus Dichlormethan isoliert werden und die Reaktionsführung war identisch zur Synthese der sechs- und siebenkernigen Verbindungen. Zudem sind die Thiolat-Liganden von **K11** und **K12** nur in Bezug auf die *tert*-Butyl-Gruppe in *para*-Position unterschiedlich, wobei bei der Synthese von **K11** ebenfalls schwarzbraune Kristalle erhalten werden konnten, die jedoch nicht geeignet waren für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Dadurch kann ein vergleichbares Produkt bislang unentdeckt geblieben sein.

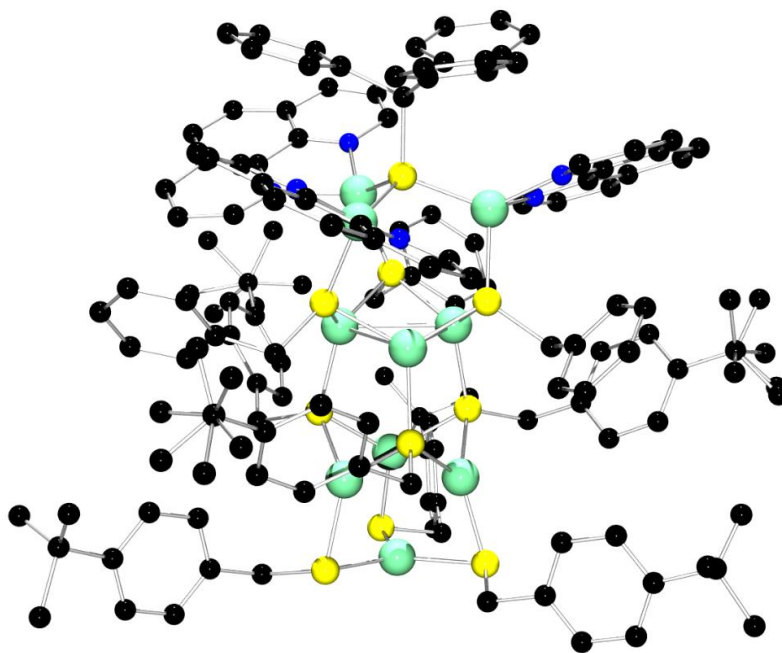


Abbildung 107: Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_{10}(\textit{p}\text{-tBu-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ **K12**. (Abbildung ohne H-Atome)

Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind vorläufig aber gesichert. Deshalb sind die angegebenen Werte nicht final, jedoch können belastbarere Mittelwerte in Bezug auf die Geometrie der Verbindung diskutiert werden. Daher sind die Werte ohne Fehler angegeben. Besonders interessant ist das Verknüpfungsmuster der Kupferatome untereinander. Ein Kupferatom (Cu_{trig}) ist trigonal-planar von drei Thiolat-Funktionen umgeben. Der $\text{S0-Cu}_{\text{trig}}\text{-S0}$ -Winkel beträgt 119.8° , wobei die S-Atome erwartungsgemäß um 60° gegeneinander versetzt sind. Der $\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S0}$ -Abstand beträgt gemittelt 2.27 \AA . Die μ_2 -Thiolatatomate verknüpfen diese Einheit mit dem darüber befindlichen $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Ring, der eine Sesselkonformation bildet. Diese

Kupferatome (Cu1) sind ebenfalls jeweils trigonal-planar, jedoch stärker verzerrt von drei Thiolat-Funktionen koordiniert, wobei das Cu1-Atom leicht um 0.12 Å aus der S₃-Ebene herausragt. Die Cu1-S1-Abstände innerhalb der Sesselkonformation sind geringfügig länger mit 2.28 zu 2.23 Å. Die Cu1-Atome bilden ihrerseits eine Ebene, die von Cu_{trig} etwa 2.26 Å entfernt ist. Die Cu1-Cu1-Abstände sind gemittelt ca. 2.82 Å lang. Der S1-S1-Abstand beträgt 3.67 Å. Oberhalb dieses Strukturmotivs befindet sich eine zweite {Cu₃S₃}-Einheit, ebenfalls angeordnet in einer Sesselkonformation der Atome. Die Anordnung der Atome ist versetzt zu den vorherigen und die Cu2-Atome besitzen einen Cu2-Cu2-Abstand zueinander von 2.78 Å, also fast identisch zu der vorherigen Sesselkonformation. Der Abstand der Cu2- zur Cu1-Ebene beträgt 3.41 Å. Der S2-S2-Abstand ist in der zweiten Sesselkonformation etwas länger im Vergleich zur vorherigen mit 3.87 Å. Die Cu2-Atome ragen ebenfalls geringfügig mit 0.16 Å aus der trigonal-planaren Koordinationsebene heraus. Die Summe der Umgebungswinkel beträgt näherungsweise 360°. Die Schwefelatome in beiden Sesselkonformationen sind μ_3 -verbrückend. Aufgesetzt auf der zweiten {Cu₃S₃}-Einheit (Cu2) befindet sich das inverse Strukturmotiv zur {Cu_{trig}S₃}-Einheit. Das Schwefelatom S3 ist μ_3 -verbrückend und koordiniert drei Kupferatome, die jeweils selbst tetraedrisch umgeben sind von zwei Schwefelatomen und zur Vervollständigung der Koordination mit zwei N-Donor-Funktionen eines Phenanthrolins. Die Cu_{tetr}-Cu_{tetr}-Abstände betragen 3.62 Å. Diese Kupferatome bilden erneut eine Ebene, die ungefähr 3.08 Å oberhalb der Cu2-Ebene liegt. Die Cu_{tetr}-S-Bindungslängen betragen 2.26 Å. Der Chelatwinkel des Phenanthrolins ist 80.3° groß und vergrößert die übrigen Bindungslängen der tetraedrischen Koordination dementsprechend. Abbildung 108 zeigt zur Verdeutlichung eine Darstellung des Cu-S-N-Gerüsts der Verbindung mit Bezeichnung der Kupferatome und Abständen der unterschiedlichen Ebenen zueinander. Die Cu1-Atome und Cu_{trig} bilden ein Tetraeder. Das Grundmotiv der Cu1- und Cu2-Atome ist ein Oktaeder und die Cu2-Atome bilden zusammen mit den Cu_{tetr}-Atomen ebenfalls ein oktaedrisches Grundgerüst, das jedoch deutlich stärker verzerrt ist.

Die braunschwarzen Kristalle sind schwerlöslich in Acetonitril und Methanol. Gut löslich ist die Verbindung in absolutiertem Dichlormethan und Chloroform. Dabei entsteht zunächst eine orangefarbene Lösung, die jedoch selbst unter Schutzgasatmosphäre langsam aufhellt. Zudem fällt mit der Zeit farbloser Feststoff aus. Dies kann, wie bei den vorherigen Komplexen, ein Zeichen für einen Zerfall des Komplexes in Lösung sein bzw. für die Bildung kleinerer Fragmente. Das ESI-MS-Spektrum wurde in Methanol und Acetonitril gemessen. Jedoch ist in keinem Spektrum ein Molekülpeak zu erkennen, sondern stets nur kleinere m/z-Verhältnisse.

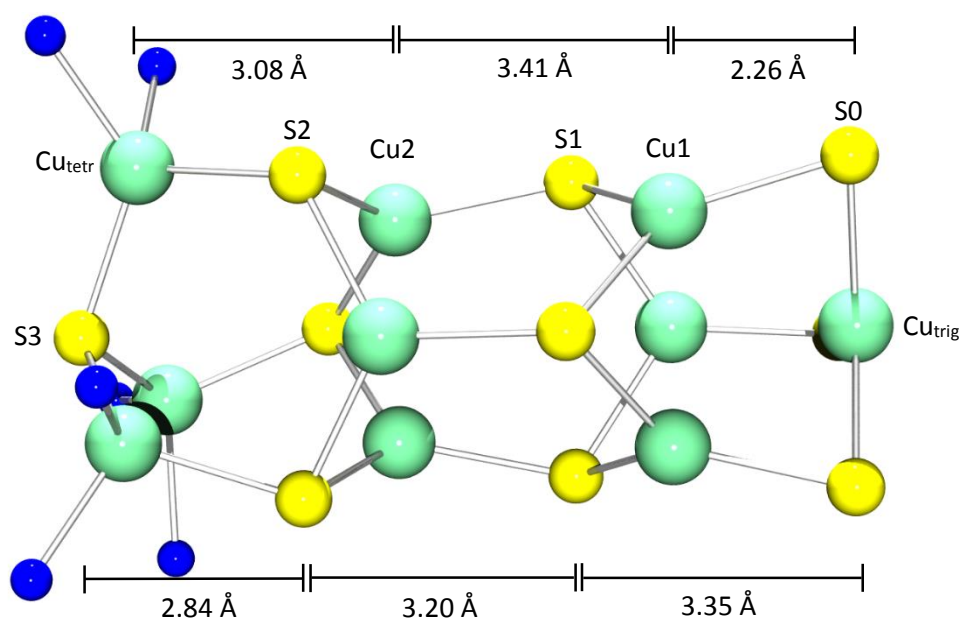


Abbildung 108: Darstellung des Cu-S-N-Gerüsts von K12 mit Abständen der Cu-Ebenen bzw. Abstände zu diesen Ebenen (oben) und Abstände der S-Ebenen zueinander bzw. Abstand zu dieser Ebene (unten).

Tabelle 23 fasst die Bindungsparameter der Verbindung zusammen. Die Cu-S-Abstände sind im Molekül nahezu identisch. Unterschiedlich sind vor allem die Cu-Cu-Abstände innerhalb einer Ebene, die von ungefähr 2.8 bis 3.6 Å reichen. Der hohe $\text{Cu}_{\text{tetr}}\text{-Cu}_{\text{tetr}}$ -Abstand lässt sich vor allem auf die unterschiedliche Koordination der Atome im Vergleich zu den übrigen Cu-Atomen zurückführen.

Tabelle 23: Bindungsparameter der Verbindung $[\text{Cu}_{10}(p\text{-}t\text{Bu-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ K12.

Bindungsabstände [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cu-N	2.03 / 2.10	S0-Cu _{trig} -S0	119.8
Cu _{trig} -S0	2.27	S0-Cu1-S1	122.3 / 129.1
Cu1-Cu1	2.82	S1-Cu1-S1	107.7
Cu1-S0	2.23	S1-Cu2-S2	120.1 / 118.3
Cu1-S1	2.28	S2-Cu2-S2	120.0
Cu2-S1	2.25	S2-Cu _{tetr} -S3	106.9
Cu2-S2	2.24	S2-Cu _{tetr} -N	110.2 / 108.2
Cu2-Cu2	2.78	S3-Cu _{tetr} -N	127.3 / 124.4
Cu _{tetr} -S2	2.27	N-Cu _{tetr} -N	80.3
Cu _{tetr} -S3	2.23		
Cu _{tetr} -Cu _{tetr}	3.62		

Abbildung 109 zeigt, dass sich das Grundgerüst mit den zwei übereinander liegenden Sesselkonformationen von klassischen anorganischen Vorbildern ableiten lässt. Gezeigt ist das Fragment in der Mitte, passend orientiert zu einem Ausschnitt aus der Wurtzit-Struktur. Das vergleichbare Strukturmotiv ist in der rechten Darstellung farblich hervorgehoben. Ein noch simpleres in Bezug auf ein reines Kohlenstoffbeispiel dieser Einheit ist der strukturell identische hexagonale Diamant (*Lonsdaleit*).^[208]

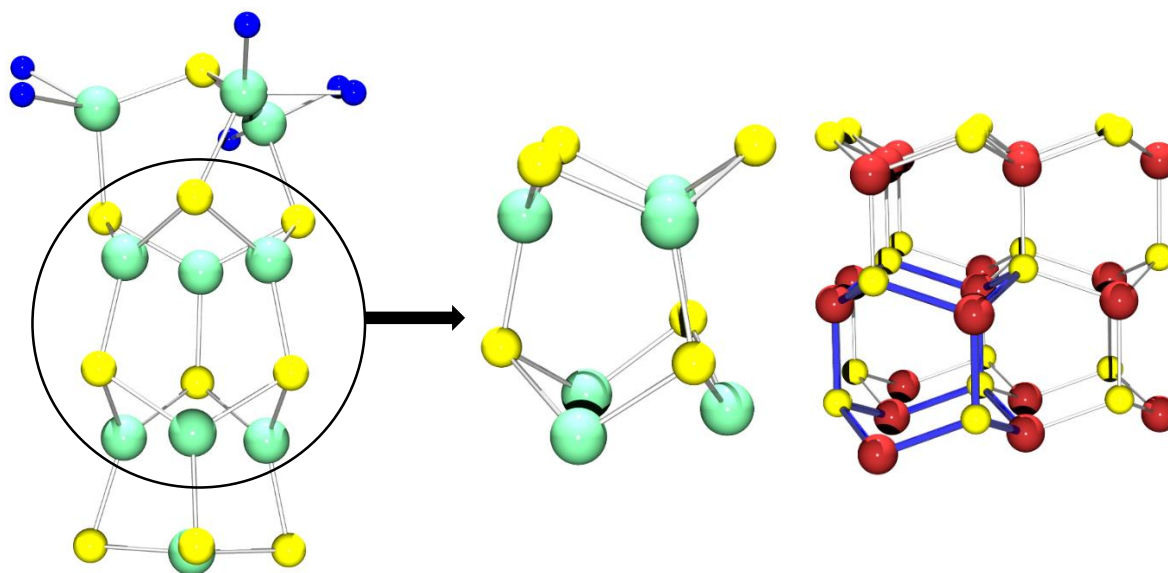


Abbildung 109: Darstellung des Cu-S-N-Gerüsts von **K12** (links) mit Ausschnitt in anderer Perspektive (Mitte) und Vergleich mit einem Ausschnitt der Wurtzit-Struktur (ZnS, rechts).

Ein Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_{10}(p\text{-}t\text{Bu-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ **K12** wurde mit einer 1 mmolaren Lösung der Verbindung in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 110 zeigt das Spektrum in einem Bereich von -2.3 bis +1.0 V bei Raumtemperatur. Der Graph wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert und zeigt drei schwach ausgeprägte Oxidationswellen bei -0.24, -0.01 und 0.41 V. Eine Zuordnung ist nur schwer möglich. Im anderen Bereich sind drei Reduktionspeaks bei -0.08, -0.61 und -1.79 V zu sehen. Diese Peaks können von Redoxreaktionen des Kupfers oder der Thiolat- und Phenanthrolin-Liganden stammen. Die Lösung ist gut löslich in DCM und erscheint rötlich, jedoch und wird die Lösung zusehends trüb. Möglicherweise hat die Verbindung mit Dichlormethan reagiert und / oder sich beim Lösen zersetzt. Die Verwendung anderer gängiger Lösungsmittel ist aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung leider nicht möglich gewesen.

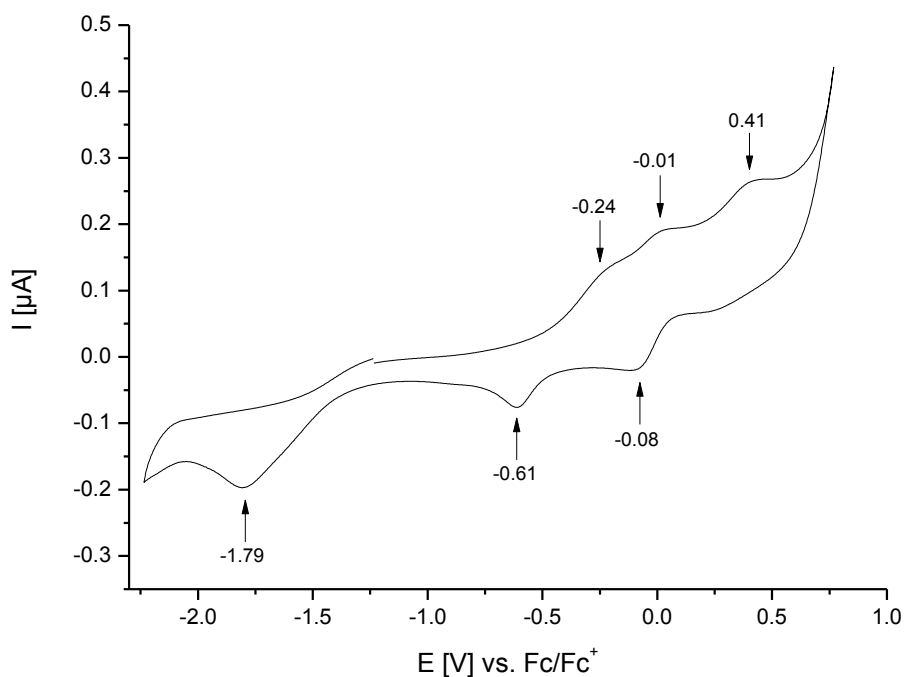


Abbildung 110: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_{10}(\textit{p}\text{-}t\text{Bu}\text{-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ **K12** in DCM bei Raumtemperatur.

Ähnlich Strukturen mit vergleichbaren Verknüpfungsmotiven sind in der Literatur kaum mit Kupfer oder anderen Übergangsmetallen vertreten. Eine dieser Strukturen ist die Verbindung $[\text{Cu}_7(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$ von *Fenske et al.*^[199] Diese besteht aus einem trigonal koordinierten Kupferatom, das durch eine zusätzliche Phosphor-Koordination aus der Ebene gezogen wird und einen Unterschied zur trigonal-planaren Anordnung in **K12** darstellt. Diese trigonale Einheit ist verbrückt durch eine Sesselkonformation, die durch das Inverse der ersten Anordnung mit einer $\{\text{Cu}_3\text{S}\}$ -Einheit abgeschlossen wird. Dies ist vergleichbar mit den übrigen Strukturen mit Phenanthrolin, jedoch fehlt der zusätzliche zweite $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ -Ring zwischen diesen Einheiten. Zudem sind die Sesselkonformationen bei den Strukturen mehr oder minder verzerrt. Hinzu kommt, dass eine Sesselkonformation von $\{\text{Cu}_3\text{S}_3\}$ ein häufiges Strukturmotiv ist. Jedoch existieren wenige Verbindungen, in denen dieses Strukturmotiv mit weiteren Anordnungsmustern verknüpft ist. In Kapitel 5.2 findet sich zudem eine weitere hergestellte Verbindung, die ähnliche strukturelle Merkmale besitzt.

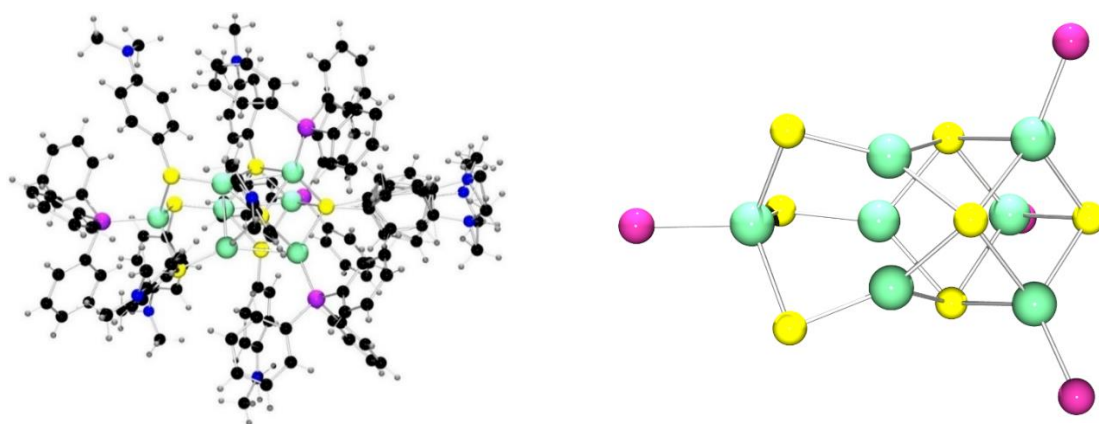


Abbildung 111: Der Literaturkomplex $[\text{Cu}_7(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$ mit Darstellung des Grundgerüsts von *Fenske et al.* [199]

4.9 Einordnung der Cu(I)-Cluster-Komplex-Verbindungen

Der Komplex **K12** ist deutlich anders aufgebaut in Bezug auf die Nuklearität, als die Komplexe **K7**, **K8**, das Komplexanion aus **K9**, die Verbindung **K10** und **K11**. Trotzdem treten auch hier einige wiederkehrende Struktur motive auf. Der Vergleich von **K12** wurde bereits im Kapitel 4.7 mit Literaturverbindungen beschrieben. Abbildung 112 fasst noch einmal die Grundgerüste der vier verschiedenen sechs- und siebenkernigen Cu(I)-Cluster-Komplex-Verbindungen zusammen. Grundsätzlich können alle diese vier Verbindungen als Hetero-Adamantan-Strukturen beschrieben werden. Die siebenkernigen Verbindungen sind dementsprechend Derivate, bzw. einfach überkappte Hetero-Adamantane. Besonders eng miteinander verwandt sind $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ **K7** und $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ **K8**, die sich strukturell nur durch die Anordnung der Cl-Ionen unterscheiden. In **K7** befinden sich die Cu-Cl-Einheiten auf den Spitzen des verzerrten Oktaeders und in **K8** ist eine Cu-Cl-Einheit in einer axialen und eine in einer äquatorialen Position. Theoretisch wäre somit auch für beide Verbindungen das entsprechende Gegenstück möglich. Generell ist die Bildung dieser Komplexe sehr undurchschaubar. Klar ist, dass das Thiol durch Cu-*tert*-Butanolat deprotoniert wird und zusammen mit Phenanthrolin Kupfer komplexieren kann. Als Nebenprodukt entsteht *tert*-Butanol in stöchiometrischer Menge, dass durch das Fällen des Produktes mit *n*-Hexan und anschließender Filtration abgetrennt wird. Die Herkunft der Chlorid-Quelle konnte ebenfalls geklärt werden (vgl. Kapitel 4.3) und stellte sich als das Lösungsmittel Dichlormethan heraus. In anderen Lösungsmitteln sind die Verbindungen schlecht löslich und konnten nicht in kristalliner Form isoliert werden. Wahrscheinlich ist zudem, dass die Komplexe sich beim Lösen zersetzen. Anhaltspunkte liefern die

UV-Vis-Spektren, die nahezu identisch bei allen Verbindungen aussehen und mit experimentellen Spektren einfacher Cu(I)-Phenanthrolin-Komplexe verblüffende Ähnlichkeit zeigen.^[209] Dabei muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass die Hauptkomponenten für die Farbigkeit von den Phenanthrolin-Resten stammen. Cu-Thiolat-Übergänge sind in der Regel im nicht sichtbaren Bereich. Jedoch zeigt sich auch, dass durch unterschiedliche Koordinationsumgebungen die Banden im sichtbaren Bereich deutlich verschoben sein können.^[209] Ebenfalls wurden die Spektren mit theoretischen Berechnungen verglichen und zeigen zwar gewisse Übereinstimmung, aber auch teilweise deutliche Abweichungen in der Vorhersage der Intensität von Banden. Weiterhin konnte von keinem Komplex ein passendes ESI-MS-Spektrum in Bezug auf einen Molekülpeak gemessen werden. Bei allen diesen Verbindungen konnten nur deutlich kleinere Fragmente gefunden werden. Zumeist findet sich neben anderen das Fragment mit einem m/z -Verhältnis von 423.068 mit weiteren Isotopen vom Kupfer. Dies entspricht einer $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ Verbindung in Lösung.

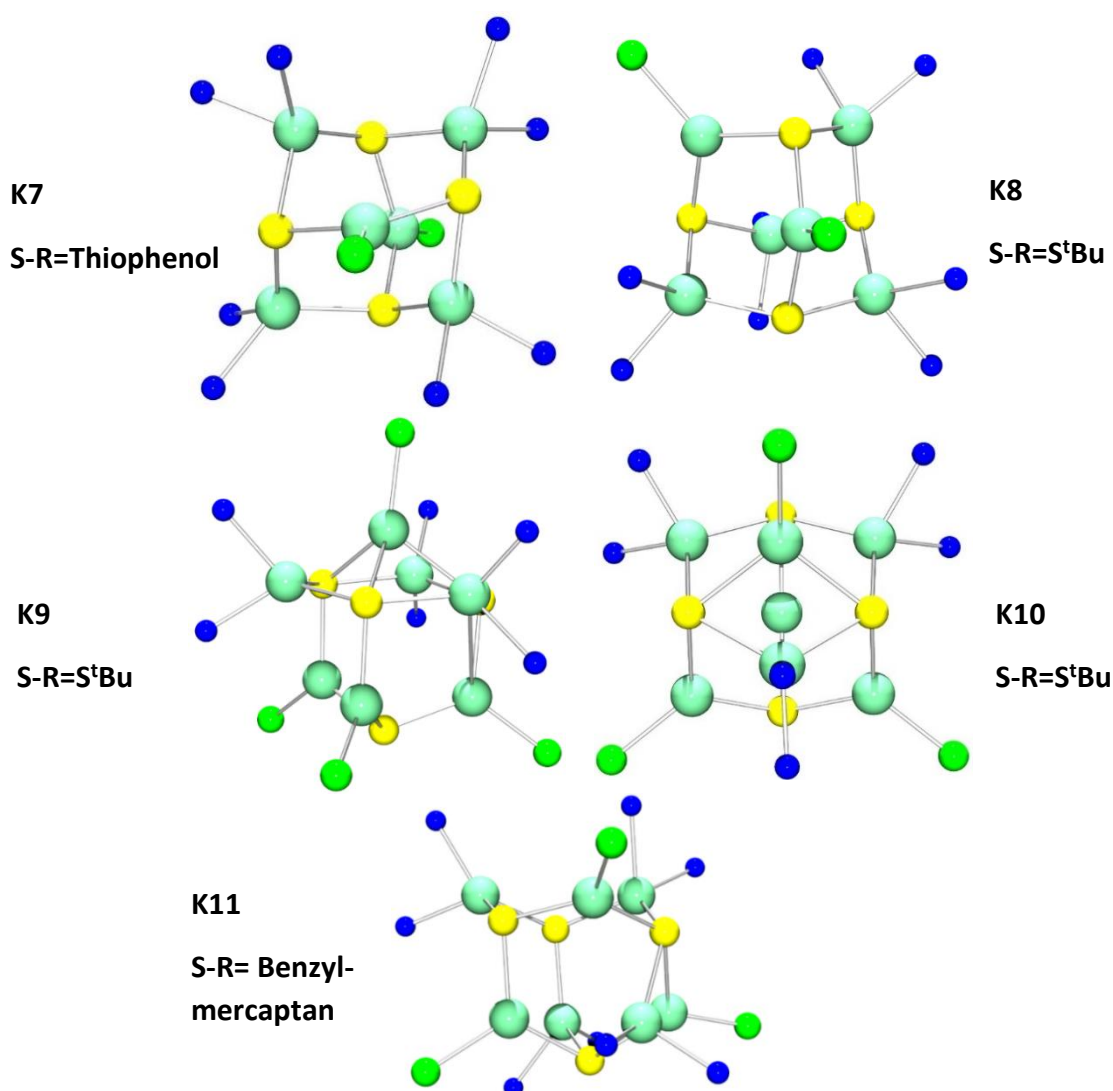


Abbildung 112: Vergleich der fünf Cu-S-N-Cl-Gerüste der erhaltenen Kristallstrukturen. Links oben K7, rechts oben K8, Mitte links das Komplexanion aus K9, Mitte rechts K10 und unten die Verbindung K11.

Das Komplexanion aus **K9** besitzt ebenfalls ein Hetero-Adamantan-Gerüst. Eine Fläche des Cu-Oktaeders ist jedoch zusätzlich durch eine Cu-Cl-Einheit überbrückt. Dazu kommt noch ein weiteres Cl-Atom, dass im Vergleich zum sechskernigen Analogon gegen einen Phenanthrolin-Substituenten eingetauscht wurde. Beide *tert*-Butyl-Verbindungen wurden aus einer Umsetzung gewonnen. Daher besteht auch hier die Möglichkeit, dass sich weitere Isomere gebildet haben können, die bislang unentdeckt geblieben sind. Bei der Resynthese wurde ein weiteres dieser Isomere isoliert, das als Verbindungsglied zwischen **K9** und **K11** angesehen werden kann. Abbildung 113 und Abbildung 114 zeigen die Verwandtschaft dieser beiden Strukturen. Orientiert man die einzelnen Gerüste der Verbindungen entsprechend, so fällt auf, dass jeweils nur ein Ligand fehlt. Durch eine geringe Reorientierung ergeben sich daraufhin die entsprechenden anderen Komplexe. Bei **K10** und **K9** sind auch die S-Liganden (*tert*-Butylthiol) gleich, im Gegensatz zu **K11** (Benzylmercaptan). Trotzdem zeigen diese Komplexe diese bemerkenswerte Ähnlichkeit der Struktur.

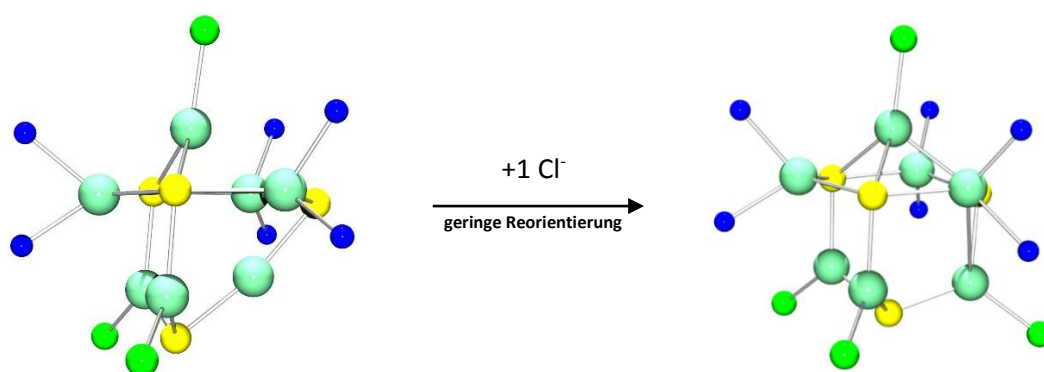


Abbildung 113: Darstellung der Verwandtschaft der beiden siebenkernigen Verbindungen **K10** (links) und **K9** (rechts).

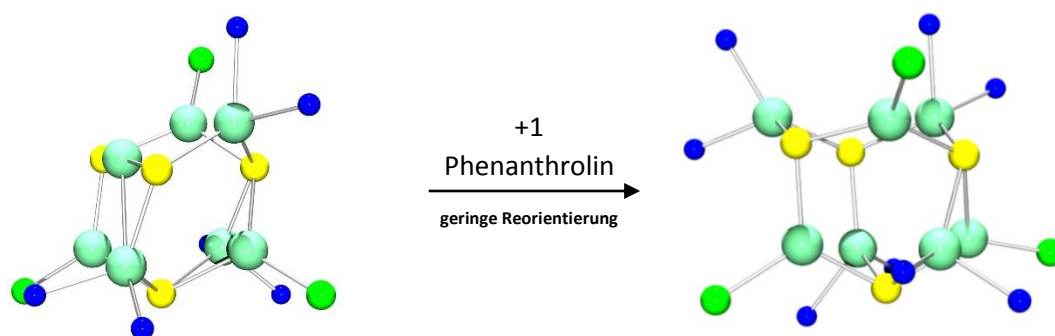


Abbildung 114: Darstellung der Verwandtschaft der beiden siebenkernigen Verbindungen **K10** (links) und **K11** (rechts).

Für **K11** gilt jedoch noch, dass bei der Kristallisation drei verschiedenartige farbige Kristalle erhalten wurden. Nur von den tiefroten Kristallen konnte die Struktur bestimmt werden. Die schwarzen Kristalle könnten eine analoge Verbindung zu der zehnkernigen Verbindung **K12**

sein. Da nur die *tert*-Butyl-Gruppe in *para*-Position fehlt. Das gelbe Produkt hingegen können Komplexe mit kleinerer Nuklearität sein oder ohne Komplexierung von Phenanthrolin. Insgesamt betrachtet konnten nur einige, aber wichtige Mosaiksteine gefunden werden, um die Komplexierung bzw. die Reaktionen verstehen zu können. Bei nahezu allen derartigen Umsetzungen wurden dunkle Feststoffe isoliert werden, jedoch kann über die Struktur ohne geeignetes kristallines Material keine konkrete Aussage getroffen werden. Dadurch birgt diese Syntheseroute großes Potential für weitere Untersuchungen, wobei jedoch die Herstellung von geeignetem kristallinem Material die größte Herausforderung darstellt.

In der Literatur gibt es bereits einige Hetero-Adamantan-Strukturen von Cu und Schwefel. Ein Beispiel aus dem Arbeitskreis *Henkel* von *M. Bernard* ist die sechskernige Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{TMG}_{\text{phSetS}})_4(\text{CuCl})_2]$ **B1**. Dieser ist nahezu identisch mit **K7**, bis auf die unterschiedliche Koordination der äquatorialen Kupferatome durch einen NS_3 -Donorsatz anstatt eines N_2S_2 -Donorsatzes. Abbildung 115 zeigt eine Darstellung der Verbindung im Kristall mit einer separaten Ansicht des Gerüsts. Unterschiedlich ist auch, dass drei Donorfunktion von einem Liganden stammen und die vierte entsprechend von einem weiteren Liganden stammt. Die Guanidin-Thiolat-Verbindung ist ebenfalls in der Abbildung in der Mitte dargestellt. Die Struktur ist deutlich symmetrischer aufgrund einer vierzähligen kristallographischen Symmetrieachse innerhalb des Moleküls.^[210]

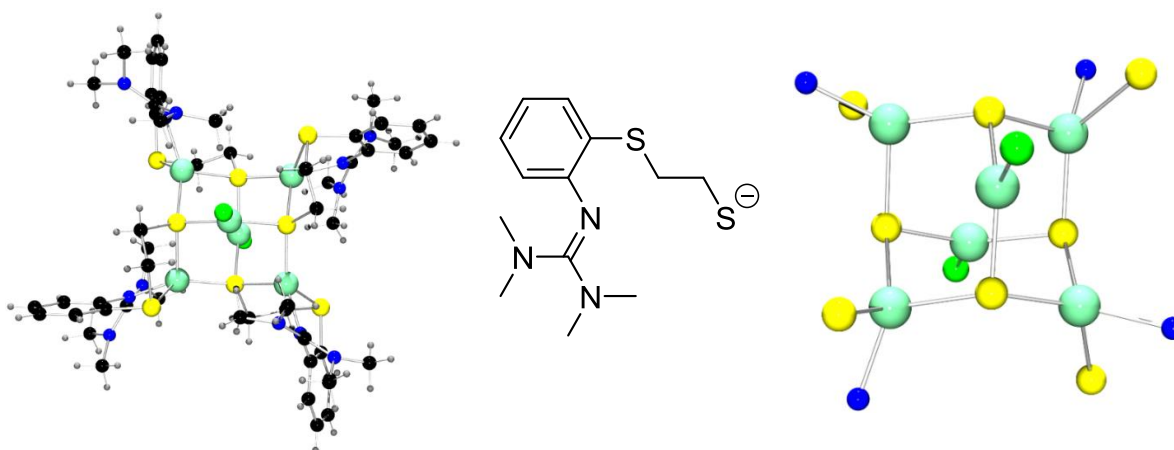


Abbildung 115: Der hexanukleare Komplex $[\text{Cu}_4(\text{TMG}_{\text{phSetS}})_4(\text{CuCl})_2]$ **B1** von *M. Bernard* aus dem AK *Henkel* in der Komplettansicht, einer Darstellung des Liganden (Mitte) und der Ansicht des Gerüsts.^[210]

Neben dieser Verbindung existieren von *Sarkar et al.* zwei Komplexanionen mit Thiophenolat und Chlorid- bzw. Bromidatomen. Diese Moleküle sind in Abbildung 116 dargestellt und sind jeweils vierfach negativ geladen. Alle Kupferatome, das heißt alle Ecken des Cu-Oktaeders sind von Halogenatomen koordiniert. Hergestellt wurden diese Verbindungen aus CuSPh und Ammoniumsalzen. Diese werden von den Autoren in Hinblick auf ihre Relevanz im Hinblick

auf Cu-Metallothioneine beschrieben, da sie Photolumineszenz im Bereich von 560 nm bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm zeigen. Deutlich ist die Verzerrung der Koordinationsumgebung der äquatorialen Kupferatome.^[211] Dies ist vergleichbar mit der Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ **K8** und wird auch in den theoretischen Modellierungen gefunden. Die Bromid-Variante ist nahezu identisch, bis auf leicht unterschiedliche Winkel und Abstände zu den Kupferatomen. Dazu passend existiert die Verbindung $[\text{Cu}_6\text{Br}_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_4]$ ^[212] von *Näther et al.* mit identischem Cu-S-Gerüst, aber unterschiedlichem organischen Liganden.

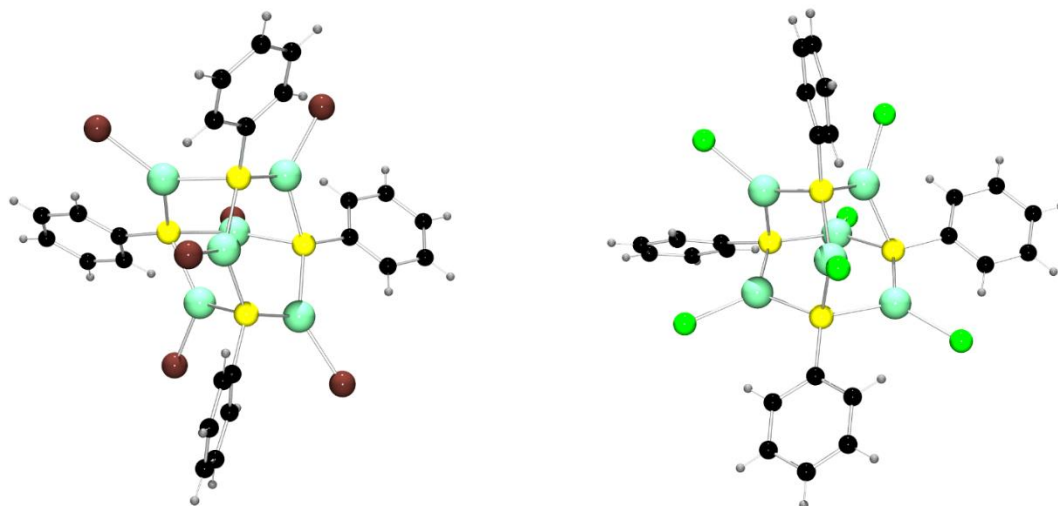


Abbildung 116: Komplexanionen von *Sarkar et al.* aus $[\text{NEt}_4]_4[\text{Cu}_6(\text{SPh})_4\text{Br}_6]$ links und $[\text{NEt}_4]_4[\text{Cu}_6(\text{SPh})_4\text{Cl}_6]$ rechts.^[211]

Außerdem existieren weitere vergleichbare Komplexe, die Möglichkeiten und Perspektiven eröffnen. Abbildung 117 zeigt links die Struktur der Verbindung des Anions von $(\text{NMe}_4)_5[\text{MoS}_4(\text{CuCl})_6\text{Cl}_3]$.^[213,214] Synthetisiert wurde sie aus Thiomolybdat, das mit Kupferchlorid umgesetzt wurde. Um die zentrale Struktureinheit ordneten sich Cu-Cl-Einheiten an, wobei die Kupferatome ein oktaedrisches Grundgerüst bilden. In Mitten dieses Hohlräume befindet sich ein Molybdän. Damit zeigt sich, dass das Gerüst groß genug ist, um Gastatome aufnehmen zu können. Durch neue Synthesestrategien könnten auch die in dieser Arbeit hergestellten Cluster-Komplexe derart modifiziert werden. Rechts in der nachfolgenden Darstellung ist ein gemischtvalenter Komplex mit einer Hetero-Adamantan-Geometrie mit der Formel $\{[(\text{bme}^*\text{daco})\text{Cu}]_2(\mu\text{-CuCl})_4\}$ von *Darensbourg et al.* zu sehen.^[215] Die Kupfer(II)-Atome sind tetraedrisch durch zwei Stickstoff-Liganden koordinierten Atome. Zieht man den Vergleich, so müsste es prinzipiell möglich sein auch mit den hergestellten Verbindungen andere Oxidationsstufen zu realisieren, da keine nennenswerten Geometrieänderungen damit einhergehen. Tabelle 24 fasst wichtige gemittelte Bindungsparameter der Vergleichsstrukturen zusammen in Gegenüberstellung mit **K7**. Im Großen und Ganzen sind die charakteristischen

Bindungslängen für die Gerüststruktur bei allen Komplexen vergleichbar. Auch der Abstand der tetraedrisch angeordneten Schwefelatome zueinander ist in allen Komplexen nahezu identisch. Unterschiede ergeben sich meist nur bei den Cu-Cu-Abständen.

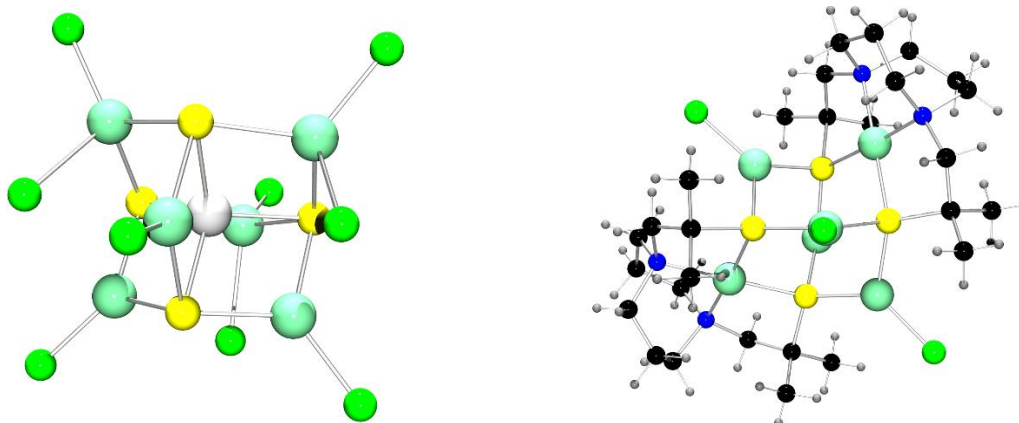


Abbildung 117: Die Literaturkomplexe $(\text{NMe}_4)_5[\text{MoS}_4(\text{CuCl})_6\text{Cl}_3]$ ^[213,214] (links) und $\{[(\text{bme}^*\text{daco})\text{Cu}]_2(\mu\text{-CuCl})_4\}$ ^[215] (rechts).

Tabelle 24: Vergleich ausgesuchter Bindungslängen und -Winkel von K6 mit Literaturverbindungen.

	$[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{SPh})_4\text{Cl}_2]$ K7	$[\text{Cu}_4(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{SetS})_4(\text{CuCl})_2\text{B1}]$ ^[210]	$[\text{NEt}_4]_4[\text{Cu}_6(\text{S}_{\text{ph}})_4\text{Cl}_6]$ ^[211]	$(\text{NMe}_4)_5[\text{MoS}_4(\text{CuCl})_6\text{Cl}_3]$ ^[213,214]	$\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}_4^{\text{I}}(\mu_3\text{-SR})_4$ ^[215]
Abstände [Å]					
Cu-Cl	2.225	2.335	2.225	2.182 / 2.489	2.187
Cu-N	2.101	2.065	-	-	2.050
Cu-S	2.250	2.264 / 2.343	2.251	2.290	2.246
Cu-Cu	3.637 (2.948)	3.524	3.504 (3 kurze 2.880)	3.734 / 3.556	3.646 (von 3.2 bis 4.1)
S-S	3.700	3.569	3.819	3.690	3.658 / 3.312
Winkel [°]					
S-Cu _{Spitze} -S	108.45	128.93	105.04	108.45	108.82
S-Cu-S	111.29	101.54	116.05		94.34
S-Cu-N	119.70	133.34 / 116.18	-	-	87.79 / 170.09
Cl-Cu-S	125.77	115.54	123.63	124.13 / 95.49	121.56 / 129.54
Cu-S-Cu	104.66	124.10	79.47 / 113.05	101.45 / 110.03	-
Cu _{Spitze} -S-Cu	120.21 / 95.94	104.34 / 99.81	122.1 / 95.89		101.09 / 130.50

5 Elektrochemische Synthesen

5.1 Motivation und Durchführung

Aufgrund des unerwarteten Ergebnisses (vgl. Kapitel 4) bei der versuchten nasschemischen Synthese der aromatischen oder aliphatischen dinuklearen Kupferkomplexe analog von *Kumar* und *Tuck*^[198] bzw. *Kaim*^[191], erfolgte ein Schritt zurück. Die Komplexe wurden versucht elektrochemisch herzustellen. Dies gelang auch mit den bereits bekannten dinuklearen Komplexen der beiden Arbeitsgruppen. Das Ziel war und ist jedoch eine Verbrückung über aliphatische Thiolat-Reste im Gegensatz zur aromatischen Verbrückung bei den Vorbildern.

Die Grundlage jedes elektrochemischen Verfahrens ist das *Faraday'sche* Gesetz, das besagt, dass das Produkt aus geflossener Stromstärke und der Zeitdauer der Elektrolyse proportional ist zur umgesetzten Stoffmenge des Produktes der elektrochemischen Darstellung. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, in welcher Form die elektrochemische Synthese durchgeführt werden kann: Zum einen galvanostatisch oder zum anderen potentiostatisch. Galvanostatisch bedeutet, dass die Elektrolyse-Stromstärke konstant gehalten wird. Beim potentiostatischen Aufbau wird hingegen das Elektrodenpotential konstant gehalten. Letztere Methode ist für Organometallkomplexe vorzuziehen, da nur hierbei definierte Prozesse, also selektive Reaktionen im Labormaßstab ablaufen. Bei der Synthese mit organischen Liganden werden meist mehrere Zwischenstufen durchlaufen, die bei einem veränderten Potential nicht mehr voranschreiten würden. Zudem ist der Aufbau für den Labormaßstab deutlich einfacher, da nur ein Potentiometer und zwei Elektroden benötigt werden. Bei allen Reaktionen, die durchgeführt wurden, betrug die Stromstärke 20 mA und wurde stets konstant gehalten.^[216,217]

Wichtig ist zudem die Wahl des Lösungsmittels für derartige Reaktionen: Zum einen müssen natürlich die Substanzen löslich sein, zum anderen was genauso wichtig ist, dass das gewählte Lösungsmittel ein großes Potentialfenster besitzt, sowohl für Reduktionen als auch Oxidationen. Bewährt hat sich Acetonitril, da es eine hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 35.9$ ^[218] und einen sehr großen nutzbaren Potentialbereich von -2.6 V bis +2.7 V besitzt. Das Lösungsmittel hat zudem einen Einfluss auf das Redoxpotential von Kupfer. MeCN besitzt den Charme mit Kupfer(I)-Ionen in Lösung relativ stabile aber gut lösliche $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ -Komplexe zu bilden. So können die solvatisierten Cu(I)-Ionen in der Lösung wandern und mit weiteren Reaktionspartnern reagieren. In anderen organischen Lösungsmitteln erfolgt keine Stabilisierung. Eine Erklärung hierfür ist die HSAB-Theorie nach *Pearson*, die besagt, dass

weiche Säuren und weiche Basen bevorzugt miteinander reagieren. Cu(I) ist eine klassische weiche Säure und Acetonitril eine weiche Base. Andere organische Lösungsmittel besitzen kein so großes Potentialfenster und zum Beispiel Wasser kann als Lösungsmittel nicht benutzt werden, obwohl es eine extrem gute Leitfähigkeit besitzt.^[216,219] Jedoch besitzen Cu(I)-Ionen in wässriger Lösung die Tendenz zu Cu(II) und Cu(0) zu disproportionieren.^[1,2]

Um die Leitfähigkeit des Lösungsmittels zu erhöhen wird ein Leitsalz verwendet. Dabei kam jeweils ca. 50 mg Tetrabutylammoniumperchlorat zum Einsatz, da es sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril löslich ist. Dieses ist nötig, um Migrationsströme zu verhindern, die zu Überspannungen führen. Weiterhin ist das Perchlorat nur schwach koordinierend und reagiert demzufolge nicht mit den Kupfer(I)-Ionen in Lösung. Das Tetrabutylammonium-Kation besitzt ein relativ hohes Grenzpotential von -2.6 V und das entsprechende Perchlorat-Anion eines von +2.6 V.^[220] Somit kann ein hohes Potentialfenster durchlaufen werden, ohne dass es zur Zersetzung des Leitsalzes kommt. Zudem beeinflussen diese Ionen auch das Redoxpotential von Kupfer in geringem Maße und führen zu einem Anstieg des Oxidationspotentials der Kupferanode.^[221]

Die Vorteile dieser Methode liegen in der gleichzeitigen Reduktion des organischen Moleküls und der Freisetzung, das heißt der Oxidation des metallischen Kupfers in die Lösung. Dadurch ist immer nur eine geringe Konzentration beider Reaktanden vorhanden. Dies ermöglicht eine bessere Kontrolle des Syntheseverlaufs und somit können Nebenprodukte in dieser Eintopf-Synthese verhindert werden. Zudem kann auf zusätzliche Gegen-Ionen verzichtet werden, dies beinhaltet jedoch nicht die geringe Menge Leitsalz.

Die elektrochemische Effizienz, also die Anzahl der Metall-Ionen gelöst pro Faraday-Ladung beträgt bei diesen Prozessen 1.0 ± 0.05 mol/F und zeigt die quantitative Umsetzung für die untersuchten Systeme.^[190] Bis auf etwaige Zersetzungsprodukte sind die Ausbeuten bei den Reaktionen teilweise sehr hoch und können bis zu 90% betragen.^[216,219]

Das Grundprinzip in dieser Arbeit ist die Reduktion des organischen Liganden mit gleichzeitiger Oxidation einer Opferanode ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$). Dadurch können entweder Radikale erzeugt werden oder Anionen, die mit der kationischen Komponente, den Cu(I)-Ionen in Lösung, reagieren. Damit lassen sich jedoch nur Kupfer(I)-Verbindungen herstellen. Eine Möglichkeit der elektrochemischen Synthese von Cu(II)-Verbindungen ist von *Banait* und *Pahil* beschrieben: Sie setzten difunktionelle Alkoxide, die elektrochemisch reduziert wurden, für die Koordination von Cu(II)-Ionen ein.^[222]

Mit der potentiostatischen Methode wurden in unserem Arbeitskreis Thiole, Disulfide und Thioharnstoffe umgesetzt, um Kupfer(I)-Verbindungen zu synthetisieren. Weitere andere organische Moleküle oder Co-Liganden sind ebenfalls möglich. Die ablaufenden Reaktionen für eine Thiol und ein Disulfid sind in Abbildung 118 dargestellt. Bei einem ausgewählten asymmetrischen Thioharnstoff-Liganden wurde das gleiche Reaktionsprodukt erhalten wie durch Reduktion mit *n*-Butyl-Lithium, sodass sich diese ebenfalls für diese Art der Umsetzung eignen.^[223]

Elektrodenreaktionen für ein Thiol (RSH)			
Kathode:	$\text{RSH} + \text{e}^-$	\longrightarrow	$\text{RS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g})$
Anode:	$\text{RS}^- + \text{Cu}^+$	\longrightarrow	$\text{CuSR} + \text{e}^-$
Elektrodenreaktionen für ein Disulfid (R_2S_2)			
Kathode:	$\text{R}_2\text{S}_2 + 2\text{e}^-$	\longrightarrow	2RS^-
Anode:	$2\text{RS}^- + 2\text{Cu}^+$	\longrightarrow	$2\text{CuSR} + 2\text{e}^-$

Abbildung 118: Elektrodenreaktionen für ein Thiol und ein Disulfid.

Die elektrochemische Zelle kann demnach beschrieben werden als:



Der Aufbau des Versuches besteht aus einer abgewandelten Form des literaturbekannten Verfahrens.^[190] In einem Zweihalskolben wird eine Platinelektrode als Kathode und ein Kupferblech als Anode geschaltet. Unter kontinuierlichem Stickstofffluss und unter Rühren werden die entsprechenden Verbindungen in trockenem Acetonitril und mit Zugabe von 50 mg Tetrabutylammoniumperchlorat für 2 h bei 0.02 Ampere und ca. 20 V potentiostatisch elektrolysiert. Abbildung 119 zeigt den experimentellen Aufbau dieser elektrochemischen Umsetzungen. Die Öffnungen des Kolbens wurden durch ein Septum bzw. durch Parafilm verschlossen, um eine Schutzgasatmosphäre zu gewährleisten. Die Reaktionslösung kann entweder durch kontinuierliches Durchströmen der Lösung mit Schutzgas durchmischt werden oder durch einen Rührer. Beide Methoden wurden ausprobiert, jedoch zeigt naturgemäß ein Rührer eine bessere Durchmischung der Reagenzien.

Die experimentellen Arbeiten wurden in Kooperation mit *C. Wehrhahn* durchgeführt, dessen Masterarbeit^[224] thematisch von mir betreut wurde.

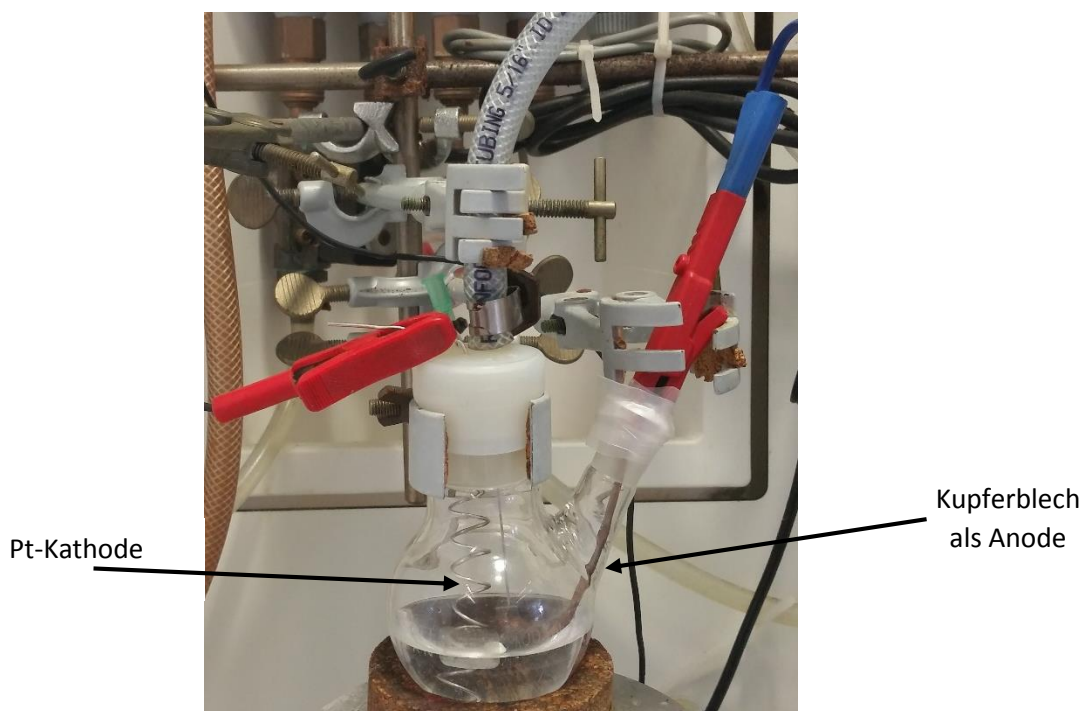


Abbildung 119: Experimenteller Aufbau der elektrochemischen Umsetzung verschiedener Verbindungen.

Durch diesen Aufbau ließ sich die nachfolgend gezeigte Verbindung **K13** herstellen. Zudem konnte der dreikernige Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ hergestellt werden sowie der vierkernige Komplex $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$. Außerdem wurde der dinukleare Komplex von *Tuck*^[190] resynthetisiert. Für die elektrochemischen Umsetzungen wurden außerdem eine Reihe von Thiolen verwendet (vgl. Kapitel 3.4.1), die mit Phenanthrolin oder Bipyridin zwar optisch reagiert haben, jedoch waren die Produkte zumeist unlöslich und machten eine weiterführende Charakterisierung unmöglich. Eine Umsetzung mit 2-Methyl-Imidazol und Phenanthrolin lieferte den bereits literaturbekannten Komplex *tetrahedro*-[Tetrakis{(1-methylimidazolin-2(3*H*)-thionato)-Kupfer(I)}]^[225] (Abbildung 120). Die Verfeinerung erreichte einen besseren R-Wert und die Synthese gelang bei deutlich niedriger Stromstärke von 0.2 A im Vergleich zu der extrem hohen Stromstärke von 4 A in der Originalarbeit. Leider erfolgte hierbei keine Koordination an ein zusätzliches Phenanthrolin. Optisch zeigten alle verwendeten Thiole sowie Disulfide, deutliche Veränderungen während der elektrochemischen Reaktion. Teilweise scheidete sich jedoch schwarzer Feststoff an der Platinelektrode ab, der von einer Zersetzung der Produkte stammen könnte.

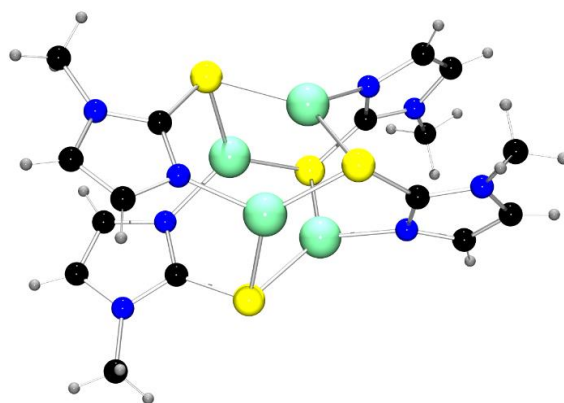


Abbildung 120: Der 4-kernige Komplex *tetrahedro*-[Tetrakis{(1-methylimidazolin-2(3*H*)-thionato)-Kupfer(I)}]^[225].

5.2 Die Verbindung [Cu₅(*StBu*)₆][Cu₇(*StBu*)₆(bipy)₃] **K13**

Durch die elektrochemische Umsetzung von *tert*-Butanthiol und Bipyridin mit einem Kupferblech als Anode, einer Platinelektrode als Kathode und mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz, konnte der Komplex [Cu₅(*StBu*)₆][Cu₇(*StBu*)₆(bipy)₃] **K13** isoliert werden. Die beiden Ionen der Verbindung kristallisieren in der rhomboedrischen Raumgruppe R3c mit folgenden Zellparametern: $a = 19.616(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 56.00^\circ$; $Z = 2$; $V = 4843.0(11) \text{ \AA}^3$. Weitere kristallographische Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Die Verbindung zeichnet sich durch ein pentanukleares Komplexanion mit sechs verbrückenden *tert*-Butylthiolaten und durch ein heptanukleares Komplexkation mit einem Kupfer-zu-Thiolat-Verhältnis von 7:6 aus. Abbildung 121 zeigt die Struktur im Kristall des Kationen-, Anionenpaares der Verbindung.

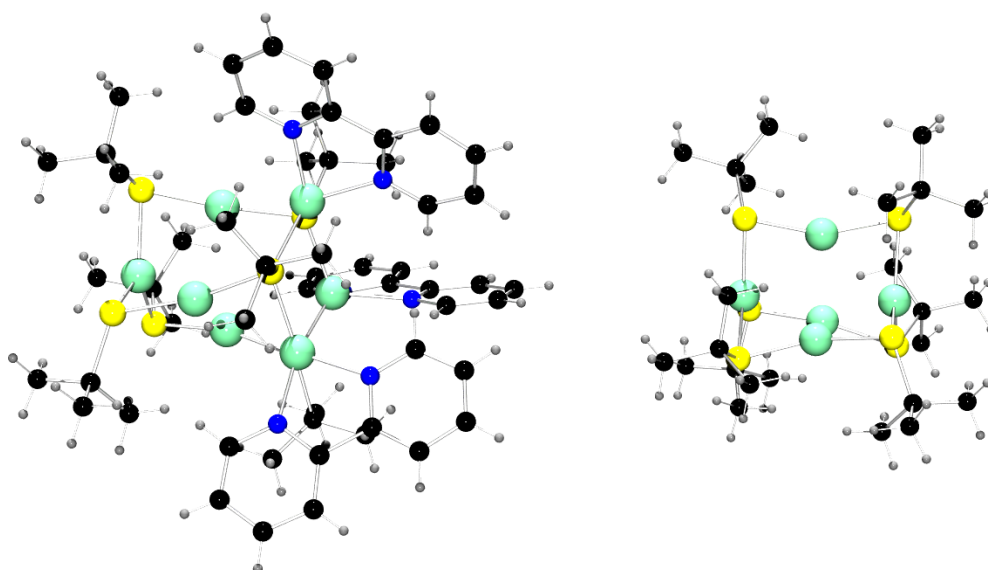


Abbildung 121: Darstellung der Struktur im Kristall der Verbindung [Cu₅(*StBu*)₆][Cu₇(*StBu*)₆(bipy)₃] **K13**.

5.2.1 Das Komplexanion der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$

In dem Komplexanion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ bilden die Metallatome des $[\text{Cu}_5\text{S}_6]$ -Kerns eine trigonale Bipyramide, wobei jede axial-äquatoriale Kante durch ein *tert*-Butylthiolat verbrückt ist. Die äquatorial-äquatorialen Kanten sind nicht durch Schwefelatome verbrückt. Dies führt zu einer zweifachen Koordination durch die Schwefelatome der drei äquatorialen Kupferatome und zu einer dreifachen Koordination der beiden axialen Kupferatome. Daher werden die axialen bzw. äquatorialen als Cu_{lin} bzw. Cu_{trig} bezeichnet. Die sechs jeweils zweifach verbrückenden Schwefelatome befinden sich auf den Eckpunkten eines durch sie aufgespannten verzerrten trigonalen Prismas. Dieses trigonale Prisma weicht um ca. 24° von einer idealen Konformation ab. Abbildung 122 zeigt das Komplexanion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$.

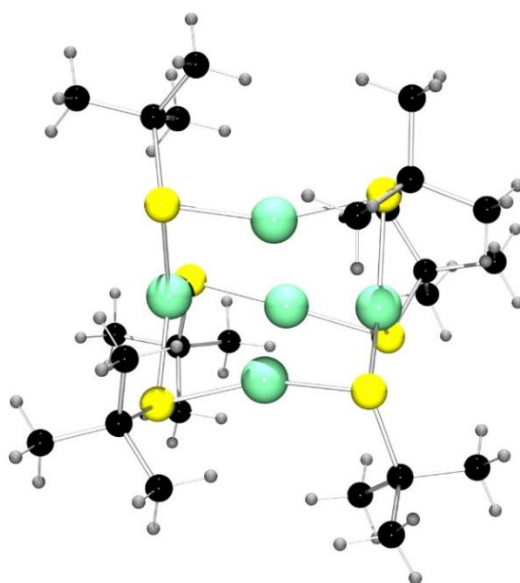


Abbildung 122: Das Komplexanion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ aus $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$.

Die Struktur dieses Käfiggerüsts lässt sich als *trigonal-bipyramidal-Cu₅-trigonal-prismatisch-S₆* mit zwei sich durchdringenden Kupfer-Schwefel Polyedern beschreiben.^[226] Eine Recherche in der CSD^[227] lieferte vier Treffer für dieses Komplexanion. In Abbildung 123 ist eine dieser Vergleichsstrukturen von *Dance et al.* zu sehen. Die Verbindung wurde durch Umsetzung von Kupfer(I)-oxid in einer Lösung aus *tert*-Butanthiol und Tetraethylammoniumbromid hergestellt.^[228] Das $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ -Anion ist auf den ersten Blick völlig identisch. Jedoch offenbaren sich bei genauerer Betrachtung deutliche Unterschiede in Bezug auf die Geometrie der Verbindung.

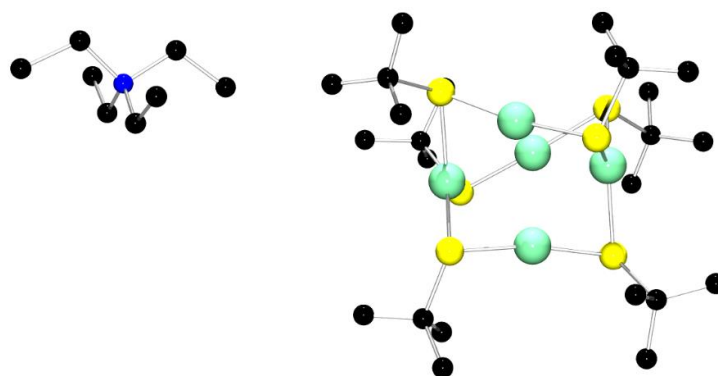


Abbildung 123: Struktur im Kristall (ohne H-Atome) von $[\text{Cu}_5(\text{SfBu})_6][\text{Et}_4\text{N}]$ **R1** als Vergleich aus der Literatur.^[226,228,229]

Besonders signifikant werden die Unterschiede, wenn man die beiden Komplexanionen übereinander legt. Dazu wurde ein orthogonaler Fit des Kupfers und der drei Schwefelatome einer Kappe des Prismas mit der jeweils korrespondierenden dreieckigen Fläche des anderen Moleküls durchgeführt. Die Abbildung 124 zeigt diesen Fit, wobei die vollen Kugeln der Literaturverbindung $[\text{Cu}_5(\text{SfBu})_6][\text{Et}_4\text{N}]$ **R1** und die weiß gestreiften dem Komplexanion der hier synthetisierten Verbindung entsprechen. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Bindungen des Anions von **K13** schwarz hervorgehoben und alle Atome halbtransparent dargestellt.

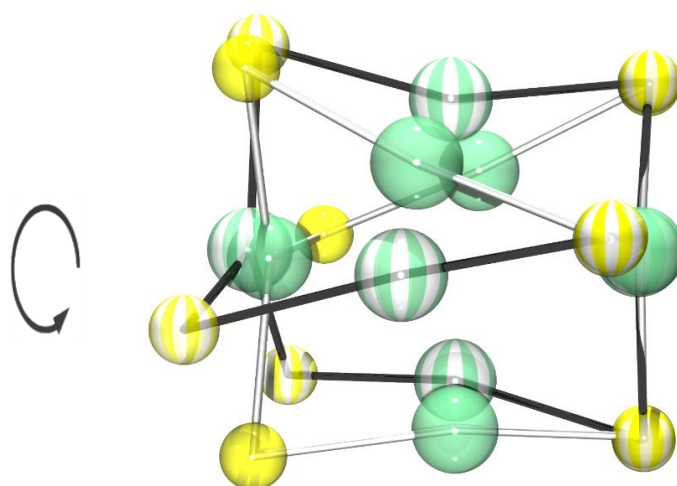


Abbildung 124: Orthogonaler Fit beider Anionen. Literaturverbindung **R1** (volle Kugeln). Die Atome des Anions aus $[\text{Cu}_5(\text{SfBu})_6][\text{Cu}_7(\text{SfBu})_6(\text{bipy})_3]$ sind als weiß gestreifte Kugeln dargestellt. Zudem sind die dessen Bindungen schwarz hervorgehoben.

Der größte Unterschied ist die Drehung der durch die Schwefelatome gebildeten dreieckigen Flächen. Bei der Literaturverbindung bilden die Schwefelatome ein verzerrtes trigonales Antiprisma. Hier liegen auch zwei ähnliche käfigartige Strukturen nebeneinander vor, wobei der in Abbildung 123 dargestellte Käfig einen Anteil von etwa 88% besitzt, während die andere Struktur zu etwa 12% vorhanden ist. Diese beiden Isomere sind aber deutlich enger miteinander

verwandt als mit **K13**. Tabelle 25 fasst die wichtigsten Bindungslängen und –winkel zusammen. Weitere deutliche Unterschiede zwischen **K13** und dem Komplexanion von *Dance et al.* sind die Abstände der drei Kupferatome auf der Längsachse des Prismas. Bei **R1** beträgt dieser Wert im Mittel 3.23 Å im Gegensatz zu dem um ca. 0.1 Å kleineren Abstand beim im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Komplex. Ebenfalls in diesem Zusammenhang zu erwähnen ist der S-S-Abstand der Längsseite beider Komplexanionen. Dieser ist wiederum mit 4.279 Å deutlich geringer bei **K13**, im Vergleich zu den 4.446 Å der Referenzverbindung aus der Literatur. Einhergehend damit ist auch der spitzere Bindungswinkel von S-Cu_{lin}-S mit 157.87° bei **K13** zu einem Winkel von 170.13°, der nur um ca. 10° von einer perfekten linearen Anordnung abweicht. Ebenfalls unterschiedlich sind die Cu-Cu-Abstände der trigonal koordinierten Kupferatome innerhalb der Dreiecksflächen. In dem synthetisierten Komplexanionen aus [Cu₅(StBu)₆][Cu₇(StBu)₆(bipy)₃] beträgt dieser Abstand 4.159 Å und in der Referenzverbindung ist dieser signifikant geringer mit 3.965 Å. Eine andere Art der Beschreibung ist, beide Strukturen als Rotationsisomere (Rotamere) oder als Allogone zu bezeichnen. Allogon bedeutet, dass ein Molekül mit gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Koordinationsgeometrie mit den gleichen Liganden existieren kann.^[1]

Tabelle 25: Vergleich ausgesuchter gemittelter Abstände und Winkel des Anions der Verbindungen [Cu₅(StBu)₆][Cu₇(StBu)₆(bipy)₃] und der Verbindung aus der Literatur^[228].

Gemittelte Abstände [Å]		
	[Cu ₅ (StBu) ₆][Et ₄ N] ^[228] R1	[Cu ₅ (StBu) ₆][Cu ₇ (StBu) ₆ (bipy) ₃] K13
Cu _{lin} -S	2.164	2.180(2)
Cu _{trig} -S	2.278	2.256(2)
S-C	1.883	1.874(7)
Cu _{lin} -Cu _{lin}	3.230	3.101(2)
Cu _{trig} -Cu _{lin}	2.721	2.745(2)
Cu _{trig} -Cu _{trig}	3.965	4.159(2)
S-S (trigonale Seite)	3.941	3.908(2)
S-S (lineare Seite)	4.446	4.279(2)
Gemittelte Bindungswinkel [°]		
	[Cu ₅ (StBu) ₆][Et ₄ N] ^[228]	[Cu ₅ (StBu) ₆][Cu ₇ (StBu) ₆ (bipy) ₃]
S-Cu _{trig} -S	119.91	119.99(1)
Cu-S-Cu	75.43	75.43(7)
S-Cu _{lin} -S	170.13	157.87(7)

Die wichtigste Kenngröße bleibt jedoch der Torsionswinkel, der durch S-Cu_{trig}-Cu_{trig}-S definiert ist. Dieser beschreibt die Verdrillung der Käfigstruktur und ist somit für die Geometrie entscheidend. In Tabelle 26 sind die Torsionswinkel der bereits diskutierten Verbindungen und zusätzlich zwei Literaturverbindungen, bei der die *tert*-Butylthiol-Liganden durch Adamantanthiol^[230] bzw. 2,6-Dimethyl-Thiophenol^[231] ersetzt wurden, dargestellt. Letztere weist ähnliche Torsionswinkel entlang der zentralen Achse des Moleküls im Vergleich zu **K13** auf. Zudem wurde 2007 ein weiterer analoger Komplex, nämlich [Cu₅(*StBu*)₆][Cu(PMe₃)₄]^[232] hergestellt. Diese Verbindung ist ein weiteres Beispiel für die Isomerie dieser Komplexanionen. Die Torsionswinkel liegen nur zwischen 3 und 5° und sind nahezu vernachlässigbar gering im Vergleich zu den Werten anderer Literaturbeispiele, die bei ca. 50° liegen. Damit besitzt dieses Komplexanion ein nur gering verzerrtes trigonales Prisma. Bei **K13** ist der Wert ziemlich genau in der Mitte zwischen den übrigen Werten, wodurch sich ein deutlich verzerrtes trigonales Prisma ergibt. Ein größerer Torsionswinkel wie zum Beispiel bei **R1** verdreht die Längsachsen des Prismas (vgl. Abbildung 124) weiter um die zentrale Achse des Moleküls und führt zu einer verzerrten trigonal antiprismatischen Struktur (Oktaeder) der sechs Schwefelatome.

Tabelle 26: S-Cu_{trig}-Cu_{trig}-S-Drehwinkel (Torsionswinkel) verschiedener Beispiele aus der Literatur im Vergleich zu [Cu₅(*StBu*)₆][Cu₇(*StBu*)₆(bipy)₃] **K13**. Die Werte in Klammern entsprechen dem zweiten Isomer in der Kristallstruktur.

[Cu ₅ (<i>StBu</i>) ₆][Et ₄ N] ^[228]	[Cu ₅ (<i>StBu</i>) ₆][Cu(PMe ₃) ₄] ^[232]	[NEt ₄][Cu ₅ (<i>SAd</i>) ₆] ^[230]	[Cu ₅ Me ₂ C ₆ H ₃] ₆][Et ₄ N] ^[231]	K13
54.9° [50.0°]	4.88°	60.3°	36.31°	24.13
45.9° [58.8°]	4.57°	15.9°	18.28°	
56.0° [58.8°]	3.75°	65.2°	22.50°	

Durch die vielen Isomere dieser Verbindung wird die strukturelle Variabilität der Cu-S-Käfigstrukturen deutlich.^[226,233] Diese Käfigverbindungen werden durch die verbrückenden S-Liganden zusammengehalten, wobei jedoch die Frage ist, ob es auch direkte Cu-Cu-Bindungen gibt. Der Kupfer-Kupfer-Abstand des trigonalen zum linearen Kupferatom beträgt in den diskutierten Komplexanionen **K13** nur ca. 2.74 Å. Damit ist eine *d*¹⁰-*d*¹⁰-Wechselwirkung der Kupferatome und somit ein Cu-Cu-Bindungsanteil nicht ausgeschlossen. Jedoch können nur Vermutungen geäußert werden, warum genau verschiedene Isomere des [Cu₅(*StBu*)₆]⁻-Anions in Gegenwart unterschiedlicher Komplexkationen kristallisieren. Dies können elektronische oder sterische Gründe ebenso einschließen wie auch Packungseffekte im Kristall. Insgesamt betrachtet ist bereits das Anion dieser Verbindung extrem spannend und weist immer noch viele

Fragen auf, obgleich die Struktur bereits seit den 1970er Jahren bekannt ist. Zu den hier vorgestellten anionischen $\{\text{Cu}_5\text{S}_6\}$ -Verbindungen gibt es meist auch die entsprechenden Silber-Verbindungen, die isostrukturell zu den Kupferverbindungen sind.^[228,233]

5.2.2 Das Komplexkation der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$

Nachfolgend soll nun auch das Komplexkation $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ näher betrachtet werden. Abbildung 125 zeigt eine Darstellung der Struktur im Kristall. Die Schwefelatome nehmen wie im Komplexanion eine verzerrt trigonal pyramidale Anordnung ein. Diese ist in der Darstellung grau hervorgehoben. Ebenfalls kenntlich gemacht wurden die Kanten dieses Prismas durch schwarze Linien. Damit gleicht die Anordnung der Schwefelatome im Komplexkation frappierend der Anordnung im Anion. Der Unterschied besteht darin, dass es nur ein trigonal koordiniertes Kupferatom auf der einen Seite gibt. Auf der anderen Seite ist das trigonal von Schwefel umgebene Cu-Ion ersetzt worden durch drei weitere Cu-Ionen, die über den Kantenmitten des Schwefeldreiecks liegen. Diese drei Cu-Atome sind durch jeweils zwei Stickstoffatome des Bipyridins chelatisierend koordiniert. Dadurch ändert sich die Koordinationszahl der Cu-Atome auf 4 in diesem Teil des Moleküls. Damit gibt es in Summe drei verschiedene Koordinationszahlen im Komplexkation von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$. Die besprochene vierfache Koordination durch die zwei N-Atome und zwei verbrückende Thiolat-Schwefelatome. Weiterhin die verbrückende Zweifach-Koordination der drei Kupferatome an der Längsseite des Moleküls und schließlich die trigonale Koordination des einzelnen Kupferatoms auf der Dreiecksfläche des trigonalen Prismas. Die hohe Symmetrie dieses Ionenpaars ergibt sich durch eine dreizählige Drehachse, die durch das trigonal koordinierte Cu-Atom verläuft.

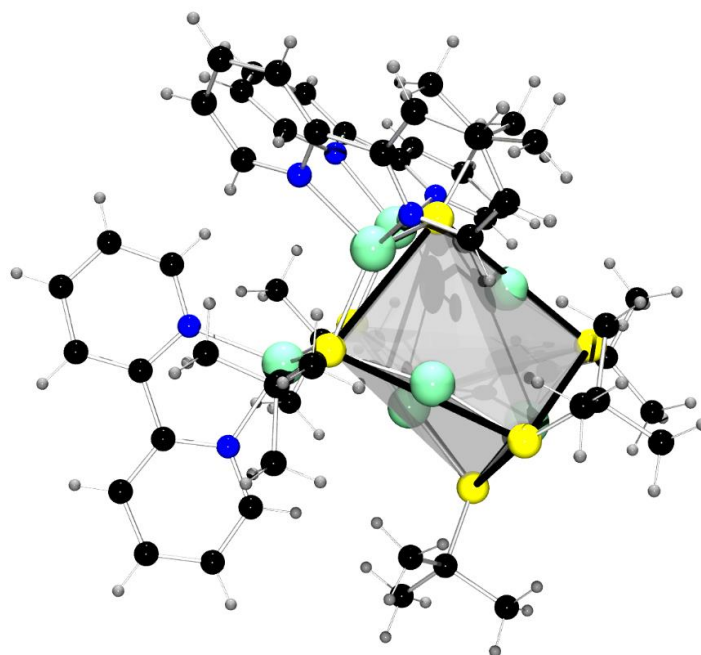


Abbildung 125: Darstellung der Struktur im Kristall des Komplexkations $[\text{Cu}_7(\text{SiBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. Grau eingefärbt ist das verzerrte trigonale Prisma, das durch die Schwefelatome gebildet wird. Die schwarzen Linien verdeutlichen die Kanten dieses Prismas.

Bei dieser Darstellung wird deutlich, dass sich die linearen Kupferatome geringfügig innerhalb des trigonalen Prismas befinden, und zwar mit ca. 0.247 Å beim Komplexkation. Zum Vergleich beträgt dieser Wert beim Anion ca. 0.377 Å. Die drei Cu_{lin} bilden zusammen mit dem einen dreifach koordinierten Kupferatom eine trigonal pyramidale Struktur. Auf dieses Strukturmotiv ist ein Cu_3S_3 -Ring aufgesetzt, der für sich genommen in einer Sesselkonformation mündet, wobei die Schwefelatome dieses Ringes den einen Teil des Moleküls mit dem anderen Rest verbinden. Abbildung 126 zeigt eine Darstellung der Sesselkonformation des $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Rings über der trigonal pyramidalen Anordnung der Kupferatome.

Die Sesselkonformation ist ein häufiges Strukturmotiv von Cu-S-Verbindungen. Beispiele reichen von Verbindungen mit Arenthiolen^[170], Triazinthionen^[234] oder heterobimetallischen Verbindungen wie $[\text{MOS}_3\text{Cu}_3(4\text{-Picolin})_6]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$)^[235] bis hin zu Verbindungen mit zwei dieser Sechs-Ringe wie in $[\text{Cu}_6(2\text{-Benzothiazolthiolat})_6]$ ^[236] oder in verschiedenen Komplexen mit Thioharnstoffliganden^[223,237,238] oder Pyridinthionen^[239], um nur einige Substanzklassen zu nennen. Eine Mischung dieser Sesselkonformation mit weiteren unterschiedlichen Struktureinheiten aus Kupfer und Schwefel sind in der Literatur häufig mit anderen Übergangsmetallen zu finden.^[240] Aber es gibt auch Beispiele, wo diese Verknüpfung unterschiedlicher Strukturmuster auch ohne andere Metallatome realisiert wird. Häufig werden zur Stabilisierung dieser verschiedenen Strukturen Halogen^[241]-, Sauerstoff- und oder

Phosphorsubstituenten benötigt.^[242,243] Dieses ist jedoch in der vorliegenden Struktur nicht der Fall. Hier muss jedoch zusätzlich noch einmal der Verweis zur zehnkernigen Verbindung **K12** (vgl. Kapitel 4.8) geschlossen werden. Die Ähnlichkeit des Komplextions aus **K13** besteht in dem Vorhandensein eines trigonal-planar koordinierten Kupferatoms bei beiden Verbindungen. Darüber befindet sich bei beiden Komplexen jeweils eine Sesselkonformation. Diese ist jedoch im Komplexkation von **K13** nicht direkt gebunden, sondern zunächst über drei linear koordinierte Kupferatome gebunden.

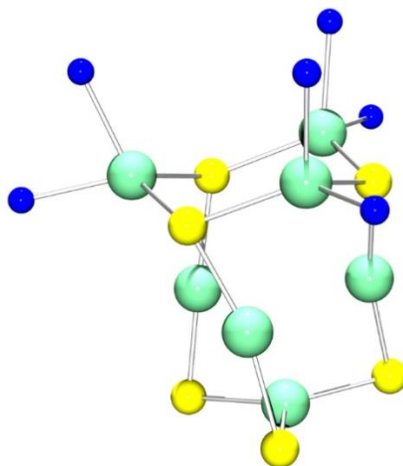


Abbildung 126: Darstellung der Sesselkonformation des Komplexkations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$.

5.2.3 Vergleich des Ionenpaars von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ **K13**

Tabelle 27 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel des Komplexkations und –anions der Verbindung **K13** im Vergleich zueinander. Im Großen und Ganzen sind die Abstände des Ionenpaars sehr ähnlich zueinander. Die Bindungslänge $\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-S}$ ist im Kation mit im Mittel 2.163 \AA gleich dem Abstand des Anions. Auch das trigonal koordinierte Kupferatom innerhalb der S_3 -Ebene ist nahezu identisch umgeben mit einem $\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S}$ -Abstand von $2.247(2)$ bzw. $2.256(2) \text{ \AA}$. Die Winkel betragen ebenfalls bei beiden 120° und somit liegt das Kupferatom in der Ebene. Ebenfalls vergleichbar sind die Schwefel-Schwefel-Abstände auf der Längsseite und auf der Kappe des trigonalen Prismas untereinander. Unterschiede existieren zwischen Kation und Anion bei den $\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-Cu}_{\text{lin}}$ -Bindungslängen: In $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ ist dieser Abstand signifikant größer mit $3.340(2)$ zu $3.101(2) \text{ \AA}$. Jedoch ist der Abstand der S_3 -Ebenen zueinander in beiden Ionen fast identisch ($4.126(2)$ - $4.173(2) \text{ \AA}$). Um diesen ähnlichen Abstand zu realisieren, ist der $\text{S-Cu}_{\text{lin}}\text{-Cu}$ -Winkel von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ um

ca. 12° kleiner ($157.87(7)^\circ$ im Anion, $170.13(2)^\circ$ im Kation). Ebenfalls leicht unterschiedlich ist der $\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S-Cu}_{\text{lin}}$ -Winkel, der um ca. 4° bei den beiden Ionen voneinander abweicht.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexkations und -anions der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ K13 im Vergleich.

Abstände [Å]		
	$[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$	$[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$
$\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-S}$	2.171(2) / 2.163(2)	2.180(2)
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S}$	2.247(2)	2.256(2)
S-C	1.878(7) / 1.870(7)	1.874(8) / 1.877(7)
$\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-Cu}_{\text{lin}}$	3.340(2)	3.101(2)
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-Cu}_{\text{lin}}$	2.819(2)	2.773(2) / 2.716(2)
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-Cu}_{\text{trig}}$	-	4.159(2)
S-S (trigonale Seite)	3.890(2)	3.908(2)
S-S (lineare Seite)	4.300(2)	4.279(2)
Cu-N	2.114(6) / 2.080(6)	-
$\text{S}_3\text{-S}_3$ (Ebenen)	4.126(2)	4.173(2)
Gemittelte Bindungswinkel [°]		
	$[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$	$[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$
S- $\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S}$	119.94(1)	119.99(1)
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S-Cu}_{\text{lin}}$	79.45(8)	75.43(7)
S- $\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-S}$	170.13(7)	157.87(7)

Die wichtige Kenngröße, wie auch schon beim Anion diskutiert, ist die Verdrehung des trigonalen Prismas um seine dreizählige Achse. Abbildung 127 zeigt in einer Ansicht entlang der dreizähligen Achse des Kations diese Drehung. Die Flächen des geometrischen Körpers wurden grau eingefärbt. Weiterhin sind die Kappen des Prismas, also die Kanten der S_3 -Ringe, durch schwarze Linien markiert, um den Drehwinkel zu veranschaulichen. Diese Darstellung zeigt wiederum, dass sich die Kupferatome leicht innerhalb der Längsachsen des trigonalen Prismas befinden. Außerdem verdeutlicht sie die hohe Symmetrie infolge der kristallographischen dreizähligen Achse durch das trigonale Kupferatom.

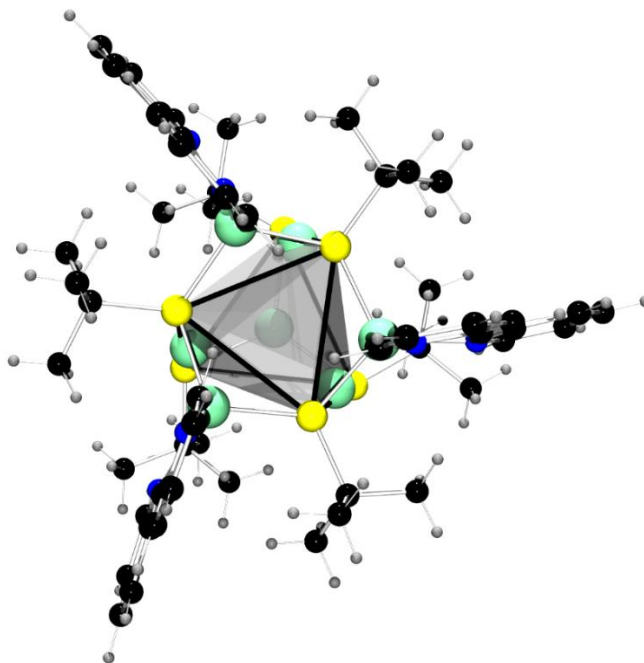


Abbildung 127: Darstellung des Komplexkations $[\text{Cu}_7(\text{SiBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ in der Draufsicht durch die Dreiecksflächen des durch die Schwefelatome gebildeten verzerrten trigonalen Prismas (grau). Die Verdrehung der Dreiecksflächen ist angedeutet durch schwarze Linien.

Die Abbildung 128 zeigt einen Vergleich der Kupfer-Schwefel-Zentren des Ionenpaars. Links sind das Kation und rechts das Anion dargestellt. Beide Moleküle liegen auf kristallographischen dreizähligen Symmetrieachsen. Und auch strukturell sind sie sich sehr ähnlich. Ein weiterer Unterschied ist der leicht unterschiedliche Drehwinkel, also in wie weit sich die S_3 -Ebenen gegeneinander verdreht haben. Bei $[\text{Cu}_5(\text{SiBu})_6]^-$ betrug dieser Winkel 24.13° und war damit ziemlich genau in der Mitte zwischen den Literaturbeispielen und kann so als Allogon bezeichnet werden. Die Verdrehung des Kations ist jedoch etwas höher mit 32.11° entlang der Symmetrieachse.

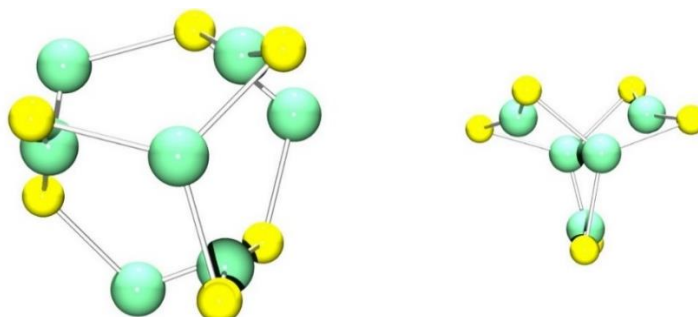


Abbildung 128: Vergleich Struktur im Kristall der Cu-S-Zentren des Kations (links) und des Anions (rechts) der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{SiBu})_6][\text{Cu}_7(\text{SiBu})_6(\text{bipy})_3]$ in der Ansicht entlang der C_3 -Symmetrieachse.

Zusammenfassend betrachtet unterscheiden sich $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ und $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ in ihrer Anordnung der Schwefelatome nur sehr wenig voneinander. Der Unterschied besteht darin, dass ein trigonal koordiniertes Kupferatom ersetzt wurde durch drei andere Kupferatome, die mit den Schwefelatomen einen $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Ring bilden. Dazu gibt es noch drei Bipyridin-Gruppen, die die Koordination dieser Kupferatome zu einem verzerrten Tetraeder ergänzen. Diese Variation der Struktur geschieht ohne signifikante Änderung an den Bindungslängen oder -winkeln im Vergleich zum Anion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$, wo die Kupferatome eine trigonale Bipyramide bilden. Dies wird besonders deutlich, wenn eine Superposition beider Verbindungen macht. Dazu wurde der CuS_3 -Ring beider Verbindungen übereinander gelegt. Abbildung 129 zeigt diesen Fit, wobei das Anion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ durch weiß gestreifte Kugeln dargestellt ist und das Kation durch volle Kugeln. Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Atomkugeln halbtransparent gezeichnet und nur das Gerüst beider Ionen dargestellt.

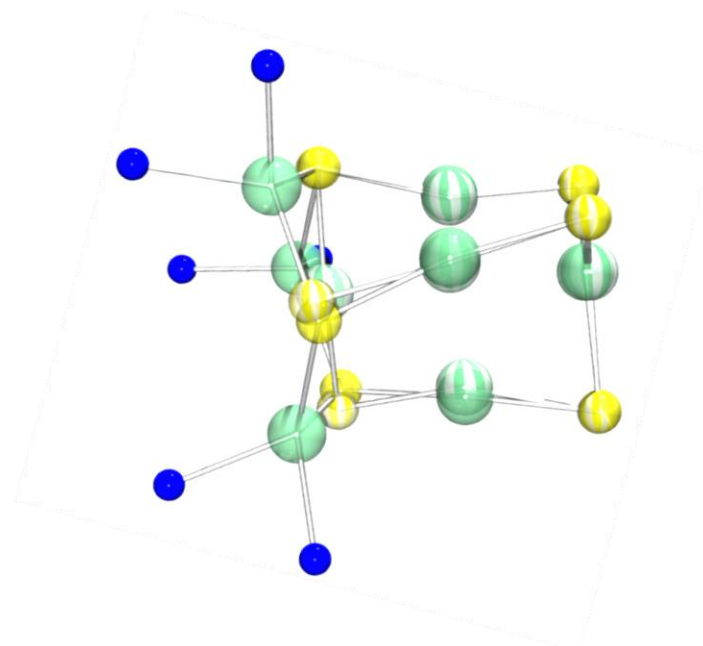


Abbildung 129: Orthogonaler Fit des Cu-N-S-Gerüsts des Komplexkations und Anions der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13. Weiß gestreifte Kugeln entsprechen dem Anion und volle dem Kation des Komplexes.

Dieses Strukturmotiv ist bisher noch nicht beschrieben worden und es gibt in der Literatur kaum vergleichbare Komplexe. Eine ähnliche Verbindung ist der Komplex $[\text{Cu}_7(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$ von *Fenske et. al.*. Die Verbindung ist in Abbildung 111 dargestellt (vgl. Kapitel 4.7). Die Autoren beschreiben die Anordnung der Kupferatome als trigonales Prisma, bei dem eine Fläche durch ein zusätzliches Kupferatom überkappt ist. Dieses eine Kupferatom ist durch drei Thiolatreste koordiniert wie in $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$, jedoch zusätzlich gebunden an ein weiteres PPh_3 , welches die trigonal-planare Koordination deutlich in Richtung Tetraeder

verzerrt. Die drei Schwefelatome sind gebunden an jeweils ein weiteres Kupferatom. Dies ist noch vergleichbar mit $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. Unterschiedlich ist nun die weitere Koordination der drei restlichen Kupferatome, die im Komplex von *Fenske et al.* eine verzerrte trigonale Pyramide bilden, im Gegensatz zur Sesselkonformation im Komplexkation von **K13**. Die Schwefelatome in der Literaturverbindung bilden zudem kein trigonales Prisma, sondern einen verzerrten Oktaeder. Ebenfalls verwandt mit **K13** ist die Geometrie der Verbindung **K12** (vgl. Kapitel 4.7). Gemeinsam ist die trigonal-planare Koordination, gefolgt von einer Sesselkonformation. Dabei sind die Abstände und Winkel sehr gut miteinander vergleichbar. Unterschiedlich ist natürlich der weitere Aufbau aufgrund der höheren Nuklearität.

Abbildung 130 zeigt eine weitere Verbindung, die einige strukturelle Merkmale aufweist die vergleichbar sind mit dem in dieser Arbeit hergestellten Komplex. Zwei Kupferatome befinden sich in einer tetraedrischen Umgebung und sind jeweils von zwei Thiolaten und zwei Stickstoffatomen des Phenanthrolins umgeben. Die drei anderen Kupferatome sind trigonal koordiniert von drei Schwefelatomen von zwei DTCB-Liganden (DTCB= 1,2-Dithiolat-*o*-carboran). Damit sind die Schwefelatome einmal μ_2 und μ_3 koordiniert.^[244] Zudem sind zumindest zwei Kupferatome von jeweils zwei N-Donor-Funktionen umgeben. Diese Eigenschaft ist bei Cu-Komplexen mit mehr als vier Metallatomen sehr selten. Die Struktur des $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Ringes in einer Sesselkonformation ist sehr häufig vertreten, jedoch meist nur mit einer weiteren N-Donor-Funktion, die das Metallatom koordiniert. Dies tritt zudem häufig bei Komplexen mit Thioharnstoffen auf.^[237,242,245]

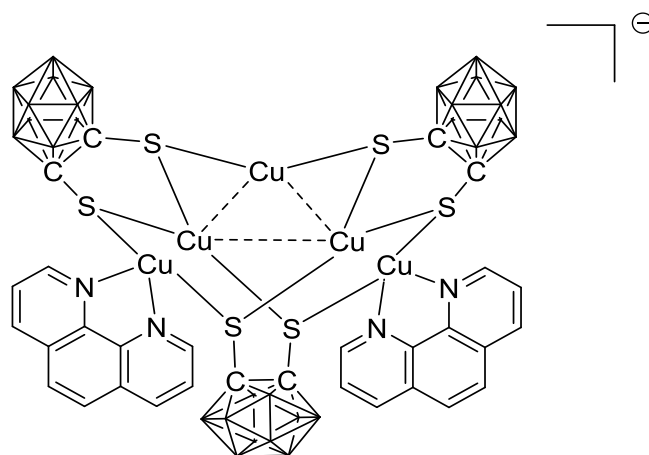


Abbildung 130: Das Anion der Literaturverbindung $[\text{Cu}_5(\text{phen})_2\{1,2\text{-S}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}_3]^{2-44}$.

5.2.4 Spektroskopische Eigenschaften und theoretische Betrachtungen

Die tiefroten Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ wurden zudem spektroskopisch untersucht. Die Verbindung ist jedoch aufgrund der Größe und ihres ionischen Charakters sehr schwer löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln. Mäßig löslich ist sie in Dichlormethan oder Chloroform, jedoch wurde dabei immer eine gelbe Lösung erhalten. Dies mag ein Konzentrationseffekt sein oder ein Anzeichen dafür, dass sich die Verbindung beim Lösen verändert. Nach dem Einengen der Lösung ist der zurückbleibende Feststoff zudem optisch deutlich heller. Außerdem wurde ein ESI-Spektrum in Methanol und Acetonitril von dem Ionenpaar gemessen. In Methanol findet sich der Molpeak des Anions wieder, jedoch nicht der des Kations. Als Fragment kann $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^+$ mit einem m/z -Verhältnis von 375.066 als höchster Peak zugeordnet werden. Ebenfalls vorhanden sind die entsprechenden Isotope des Kupfers dieses Fragmentes. Nach ca. 30 Minuten fällt zudem gelber Feststoff aus der Lösung aus, der nicht weiter charakterisiert werden konnte. Das ESI-Spektrum in Acetonitril zeigt zudem nur Kupfer- und Bipyridin-Fragmente mit deutlich geringeren Masse- zu Ladungsverhältnissen.

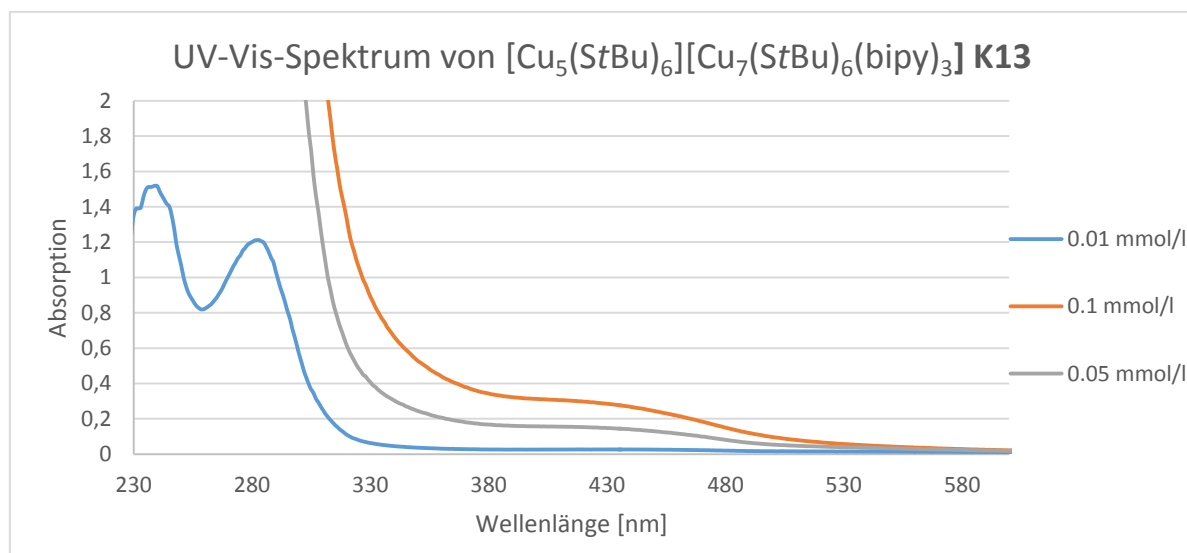


Abbildung 131: Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13 bei verschiedenen Konzentrationen in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Die UV-Vis-spektroskopische Untersuchung der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ (Abbildung 131) zeigt zwei intensive Absorptionsbanden bei 240 nm ($\epsilon = 148700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 284 nm ($\epsilon = 119800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Diese Übergänge stammen wahrscheinlich vom Thiolat-Liganden oder von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Bipyridin. Darüber existiert ein breites Signal bei

408 nm ($\epsilon = 2590 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), dass sich einem LMCT oder MLCT-Übergang des Bipyridins zum Kupfer zuordnen lässt. Das experimentelle UV-Vis-Spektrum entspricht somit eher einer gelben Substanz. Höhere Konzentrationen konnten aufgrund der mäßigen Löslichkeit nicht erreicht werden.

Um eine genauere Zuordnung zu gewährleisten, wurden theoretische Rechnungen auf Grundlage der Dichte-Funktional-Theorie durchgeführt. Dazu wurde die Struktur zunächst mit zwei verschiedenen Hybrid-Funktionalen (das klassische B3LYP und das moderne TPSS) geometrioptimiert, die sich als zuverlässig für solche Systeme in unserer Forschergruppe gezeigt haben.^[71,141,143] Als Basissatz wurde der *triple-zeta*-Basissatz 6-311G(d)^[246] verwendet. Abbildung 132 zeigt die DFT-optimierte Struktur des Kations mit dem Funktional TPSSh. Zur Berechnung wurde eine C_3 -Symmetrie angenommen, die jedoch durch *Gaussian* stets gebrochen wurde.

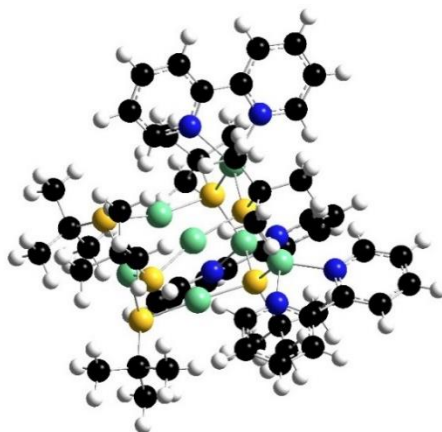


Abbildung 132: DFT-optimierte Struktur des Kations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ mit dem Hybrid-Funktional TPSSh und dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311G(d).

Das Hybrid-Funktional B3LYP zeigte deutlich größere Abweichungen im Vergleich zur Kristallstruktur und zu TPSSh. Tabelle 28 zeigt eine Gegenüberstellung der Bindungsparameter aus der Kristallstruktur mit den berechneten Werten der DFT. Augenscheinlich ist die exzellente Übereinstimmung mit den Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Lediglich die Cu-Cu-Abstände werden tendenziell zu groß vorausgesagt und einige Winkel sind leicht unterschiedlich inklusive dem leicht abweichenden Drehwinkel des verzerrten trigonalen Prismas entlang der zentralen Symmetrieachse. Insgesamt kann die berechnete Struktur jedoch als sehr gut im Einklang mit der experimentell bestimmten Struktur betrachtet werden, sodass diese Kombination aus Funktional und Basissatz sehr gut zur Beschreibung der Struktur dieser Verbindungstypen ist. Ähnlich gute Abstände und Winkel ergaben sich auch bei der Geometrieoptimierung des Anions $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ mit dieser Basissatz-Funktional-Kombination.

**Tabelle 28: Vergleich der Kristallstruktur und der DFT-optimierten Struktur des Kations $[\text{Cu}_7(\text{S}t\text{Bu})_6(\text{bipy})_3]^+$.
Hybrid-Funktional TPSSH und Basissatz 6-311G(d).**

Abstände [Å]		
	Kristallstruktur	TPSSH/6-311G(d)
$\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-S}$	2.171(2) / 2.163(2)	2.162
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S}$	2.247(2)	2.246
S-C	1.878(7) / 1.870(7)	1.878 / 1.874
$\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-Cu}_{\text{lin}}$	3.340(2)	3.353
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-Cu}_{\text{lin}}$	2.819(2)	2.877
S-S (trigonale Seite)	3.890(2)	3.889
S-S (lineare Seite)	4.300(2)	4.291
Cu-N	2.114(6) / 2.080(6)	2.138 / 2.030
$\text{S}_3\text{-S}_3$ (Ebenen)	4.126(2)	4.175
Bindungswinkel [°]		
S- $\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S}$	119.94(1)	119.81
$\text{Cu}_{\text{trig}}\text{-S-Cu}_{\text{lin}}$	79.45(8)	81.45
S- $\text{Cu}_{\text{lin}}\text{-S}$	170.13(7)	165.63
Drehwinkel entlang der zentralen Symmetrieachse	32.11	26.38

Zudem wurden zeitabhängige TD-DFT-Rechnungen zu beiden Ionen durchgeführt. B3LYP ist in der Literatur als robust in Bezug auf optische Spektren beschrieben.^[10,23,24,141,143,247] Deshalb wurden auch hier die optischen Spektren mit diesem Hybrid-Funktional berechnet. Dies wurde getrennt für beide Ionen gemacht, um zu bestimmen, welches Ion verantwortlich ist für die Farbe. Als Basissatz wurde der *triple-zeta*-Basissatz def2-TZVP^[248] von *Ahlrichs et al.* verwendet. Abbildung 133 zeigt das optische Spektrum des Anions. Zu sehen sind zwei Absorptionsbanden bei ca. 215 und 270 nm, die eine vergleichbare Lage und ein ähnliches Intensitätsmuster mit den experimentell bestimmten Absorptionsbanden haben. Zudem wurden Lösungsmittelfeffekte mit einbezogen und durch das PCM-Modell^[249,250] simuliert. Die exakte Zuordnung dieser Banden gestaltet sich aufgrund der Vielzahl an Übergängen in diesem Bereich schwierig, jedoch wird dieser Bereich von $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb der *tert*-Butylthiolat-Funktion geprägt, dass auch mit der Literatur im Einklang steht.^[53,251] Die Thiolat-Funktion besitzt drei Valenz- $3p$ -Orbitale, wobei eines dieser Orbitale für die Bindung zum Kohlenstoffatom benötigt wird und die beiden übrigen senkrecht zur C-S-Bindung stehenden Orbitale die Fähigkeit zur Metall-Thiolat-Bindung besitzen.^[53] Durch diese Fähigkeit ergeben

sich eine Vielzahl an Übergängen zum Metallatom, die ebenfalls in diesem Bereich zu erwarten sind.^[53]

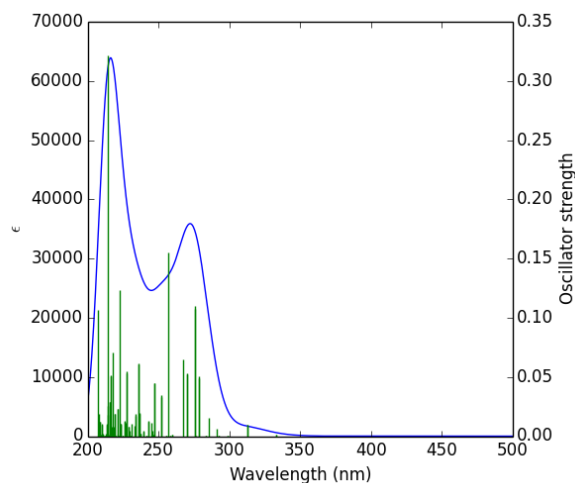


Abbildung 133: Berechnetes UV-Vis-Spektrum des Anions $[\text{Cu}_5(\text{SiBu})_6]^-$ in Dichlormethan. 150 Übergänge, B3LYP-def2-TZVP.

Deutlich wird durch dieses Spektrum vor allem eins, nämlich dass die Farbe der Verbindung nicht durch das Anion erzeugt wird, da nur Übergänge im nicht-sichtbaren Bereich berechnet wurden. Das optische Spektrum wurde auch mit dem TPSSh-Funktional berechnet, jedoch sind dort die Banden alle deutlich rotverschoben.

Abbildung 134 zeigt das berechnete UV-Vis-Spektrum der 350 niedrigsten Übergänge des Kations $[\text{Cu}_7(\text{SiBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ mit dem Hybrid-Funktional B3LYP und dem triple-zeta-Basissatz 6-311G(d). Dabei sind prinzipiell drei interessante Banden zu erkennen. Ein extrem hohes Absorptionsmaximum bei 280 nm und zwei kleinere Maxima bei ca. 420 und ca. 580 nm. Das Maximum bei 280 nm lässt sich ebenfalls $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Thiolatrestes und nun auch des Bipyridins zuordnen. Die Bande bei 420 nm passt ausgezeichnet zum experimentellen Spektrum und entspricht einer Absorption im kurzwelligen Bereich (violett) des sichtbaren Lichtes. Die Farbe der Substanz wäre bei nur beim Auftreten dieses Absorptionsmaximums gelb. Darüber hinaus findet sich im Gegensatz zum experimentellen Spektrum eine relativ intensive Bande bei 580 nm. Dies entspricht einer Absorption von gelbem Licht. Durch zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich kommt es zur subtraktiven Farbmischung von violett und gelb, woraus sich eine insgesamt rote Farbe für den Komplex ergeben würde.^[252] Dies passt hervorragend zum Aussehen der Substanz und steht im Gegensatz zum experimentellen Spektrum. Daher liegt hier die Vermutung nahe, dass die Komplexverbindung sich in Dichlormethan zersetzt. Möglich ist, dass sich ein Cu(I)-bipy-Komplex mit eventuell einem Chlorid aus Dichlormethan als Gegenion bildet. Diese Verbindungen werden in der Literatur

als gelb bis orange beschrieben.^[253] Natürlich kann diese Bande und ihre Lage nicht mit Sicherheit angenommen werden. Möglich ist auch, dass beide Banden ineinander verschoben sind, jedoch müssen ein oder mehrere Absorptionsmaxima existieren, die für die rote Farbe der Verbindung verantwortlich sind. Eine weitere Ursache kann natürlich sein, dass die DFT für solche Systeme versagt und andere theoretische Methoden zur Vorhersage optischer Spektren angewendet werden müssen. TD-DFT-Berechnungen mit dem TPSSh-Funktional zeigen ein vergleichbares Bandenmuster der optischen Übergänge, wobei diese rotverschoben sind.

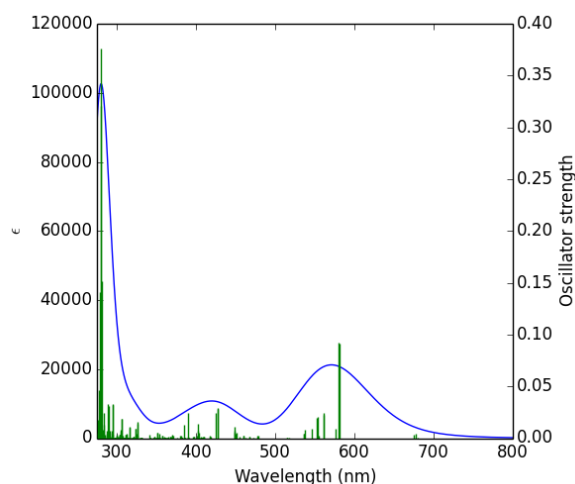


Abbildung 134: Berechnetes UV-Vis Spektrums des Kations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. 350 Übergänge B3LYP/6-311gd.

Wichtig ist nun die Zuordnung der beiden Banden im sichtbaren Bereich. Die Abbildung 135 zeigt einen Ausschnitt des Grenzorbitalschemas mit den verschiedenen an den Übergängen beteiligten *Kohn-Sham*-Orbitalen. Diese Orbitale sind in der Form und den Eigenschaften mit realen Orbitalen vergleichbar.^[254] Der HOMO-LUMO-Gap beträgt ca. 2.5 eV, wobei dieser jedoch basissatzabhängig ist. Ersichtlich ist besonders, dass die drei gezeigten HOMOs eigentlich nur Kupfer- und Schwefelcharakter besitzen, wohingegen die LUMOs ausschließlich durch das Bipyridin geprägt sind. Dies wird auch in der Besetzungsanalyse deutlich, wo das HOMO aus d_{xz} und d_{yz} im Zusammenspiel von den p_y -Orbitalen des Schwefels besteht. Die LUMOs besitzen überwiegend p_y und p_z -Charakter vom Kohlenstoff des Bipyridins. Viel wichtiger ist jedoch, dass es in diesem Grenzorbitalbereich zwei Gruppen an Übergängen gibt, die sich den beiden Banden im Spektrum zuordnen lassen. Der Übergang bei ca. 580 nm entspricht Übergängen von den drei Orbitalen HOMO-2 bis HOMO in die LUMOs 0 bis +2. Der andere Übergang bei ca. 420 nm entspricht ausschließlich Übergängen derselben HOMOs in jedoch höher liegende LUMOs und zwar in die LUMOs +3 bis +5.

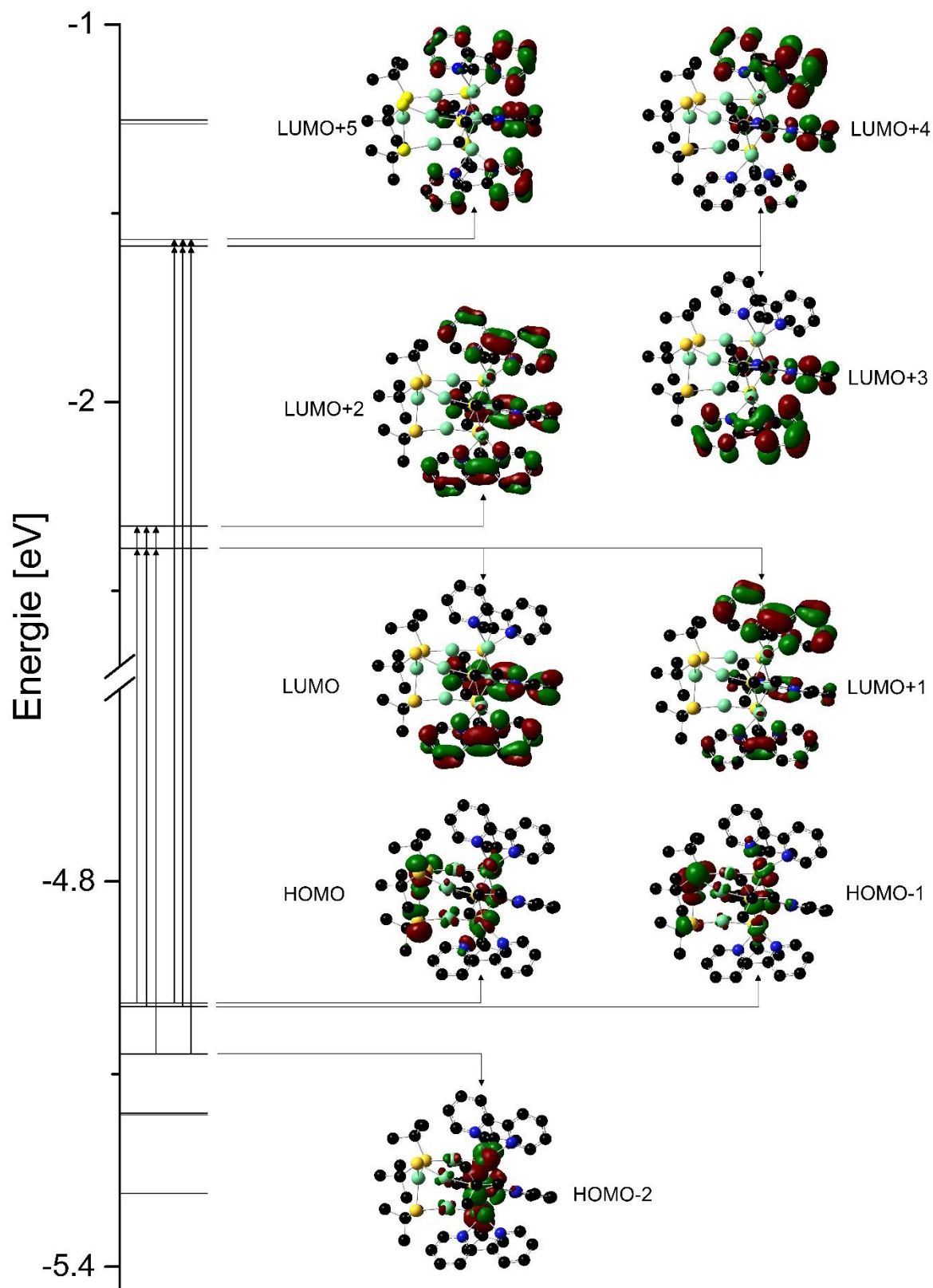


Abbildung 135: Grenzorbitalschema inklusive Übergänge des Kations $[\text{Cu}_7(\text{SiBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Isovalue $0.03 \text{ e}/\text{au}^3$, B3LYP/6-311gd.

Damit lassen sich beide Übergänge als MLCT- (Metall-Ligand-Charge-Transfer) Übergänge klassifizieren. Zur weiteren Verdeutlichung wurde eine NTO (*Natural Transition-Orbital*)-Analyse^[255] durchgeführt. Diese sollen die Realität bei einer optischen Anregung besser widerspiegeln. Abbildung 136 zeigt die Orbitale des fünften angeregten Zustandes mit hoher Oszillatorstärke bei 580 nm. Der MLCT-Charakter wird hier ebenfalls wie auch in den vorigen Bildern deutlich. Es wurden jeweils drei HONTOs (Highest-Natural-Transition-Orbitals) mit den entsprechenden LUNTOS (Lowest-Natural-Transition-Orbitals) zusammengelegt, wobei jeweils diese drei hohe Eigenwerte besitzen und somit für den Übergang von Relevanz sind. Besonders schön hervorgehoben sind in den LUNTOS die π -Orbitale im Bipyridin. Weiterhin wichtig ist die Aussage, dass sich mehrheitlich die direkt an den N-Liganden gebundenen Cu-Atome am Übergang beteiligen, jedoch ergeben sich auch leichte Anteile weiter entfernter Kupferatome und verbrückender Schwefelatome.

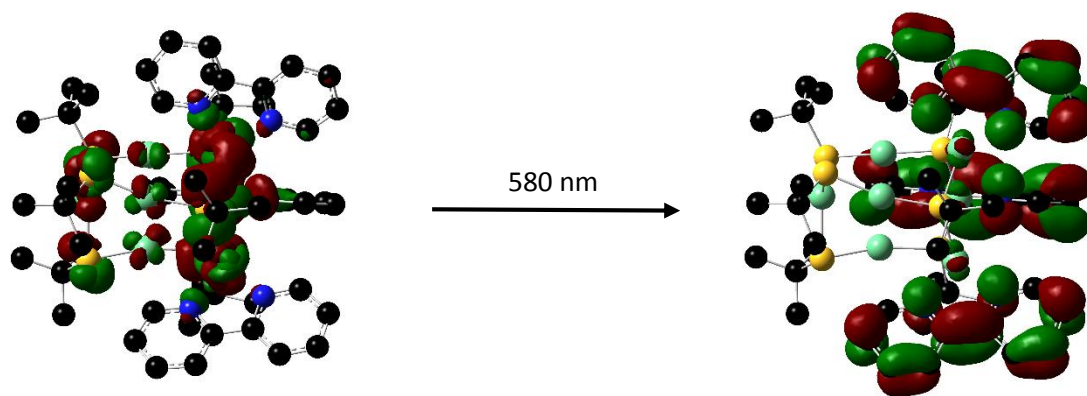


Abbildung 136: Darstellung des Überganges bei 580 nm vom Grundzustand in den 5. angeregten Zustand und Überlagerung der HONTOs (0, -1, -2, links) mit dem Übergang zu den LUNTOS (0, +1, +2, rechts). Isovalue $0.03 \text{ e}/\text{au}^3$. B3LYP/6-311gd.

In Abbildung 137 wurde das gleiche Verfahren für den Übergang bei 420 nm angewendet. Unterschiedlich zum vorherigen sind das andere Vorzeichen der Wellenfunktion (angedeutet durch die Farben) und die leicht andere Form der π -Orbitale der LUNTOS rechts. Dies ist auch zu erwarten, da der Übergang in höhere Orbitale des Bipyridins geht.

Beide Übergänge besitzen folglich MLCT-Charakter und lassen sich besser beschreiben als $d^{10} \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Also erfolgt die Anregung von dem Kupfer(I) d^{10} (T_{2g})-Orbital in ein π^* -antibindendes leeres Orbital des Bipyridins. Dies ist mit der Literatur im Einklang, da Bipyridin niedrig liegende antibindende Orbitale besitzt.^[256]

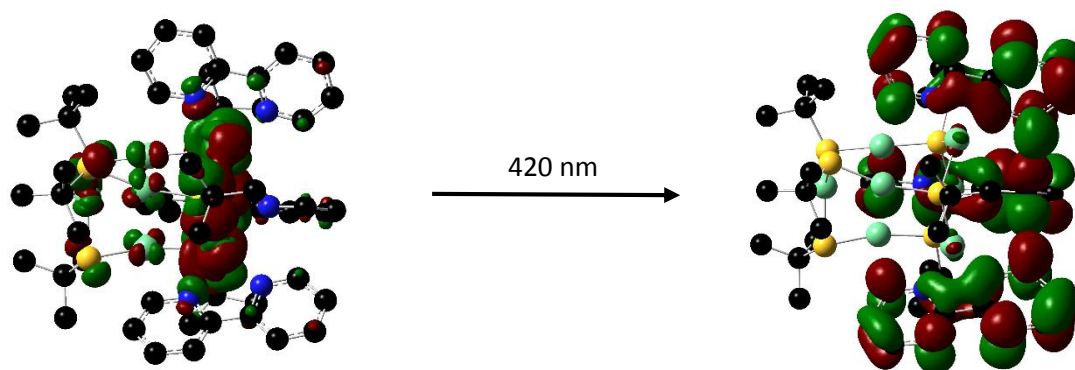


Abbildung 137: Darstellung des Übergangs bei 420 nm vom Grundzustand in den 35. angeregten Zustand und Überlagerung der HONTOs (0, -1, -2, links) mit dem Übergang zu den LUNTOs (0, +1, +2, rechts). Isovalue 0.03 e/au^3 . B3LYP/6-311gd.

Um exakt zu sehen von wo genau die Elektronendichte herkommt und wohin sie transferiert wird, kann eine *Electron-Density-Difference-Map* (EDDM) helfen. Diese wurde für den fünften angeregten Zustand bei 580 nm im Vergleich zum Grundzustand mit *Multiwfn*^[257] erstellt und ist in Abbildung 138 dargestellt. Türkis entspricht dabei einer Abnahme der Elektronendichte und lila entspricht demzufolge einer Zunahme. Man sieht deutlich, dass die Bipyridine deutlich lila gefärbt sind und die vorherrschende Farbe an den Kupferatomen türkis ist. Jedoch sind auch Elektronendichte-Verteilungen innerhalb des N-Liganden ersichtlich und auch auf die Schwefelatome wird Ladungsdichte transferiert. Grundsätzlich bleibt die Kernaussage der vorherigen Analysen erhalten. Zudem erfolgt die Elektronendichte-Verteilung hauptsächlich im in der Darstellung rechten Bereich der Verbindung, mit nur geringen Anteilen im ausschließlich Thiolat-Kupfer-Bereich des Moleküls. Für die Übergänge bei ca. 420 nm sieht die EDDM vergleichbar aus.

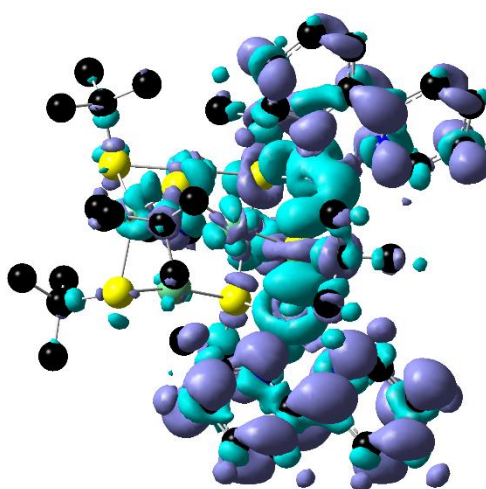


Abbildung 138: *Electron Density Difference Map* (EDDM) des Kations $[\text{Cu}_7(\text{SiBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ zwischen dem Grundzustand und dem 5. angeregten Zustand (580 nm). B3LYP/6-311gd, Density= 0.005 e/au^3 . Abbildung generiert mit *Multiwfn*. Türkis entspricht einer Abnahme der Elektronendichte und lila einer Zunahme.

Ein Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ **K12** wurde mit einer ungefähr 1 mmolaren (gesättigten) Lösung der Verbindung in Dichlormethan aufgenommen (c_{Leitsalz} : 0.2 mol/l Bu_4NPF_6). Abbildung 139 zeigt das Spektrum in einem Bereich von -1.7 bis +1 V bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen normiert und zeigt zwei Oxidationspeaks bei -0.05 V und 0.54 V, die von einer Oxidation der Thiolatliganden, des Kupfers oder des Bipyridins stammen können, da diese ähnliche Redoxpotential aufweisen. Weiterhin sind zwei Reduktionspeaks bei 0.63 und -0.10 V zu erkennen, wobei der Peak bei 0.63 V eine Folge des Oxidationspeaks ist.

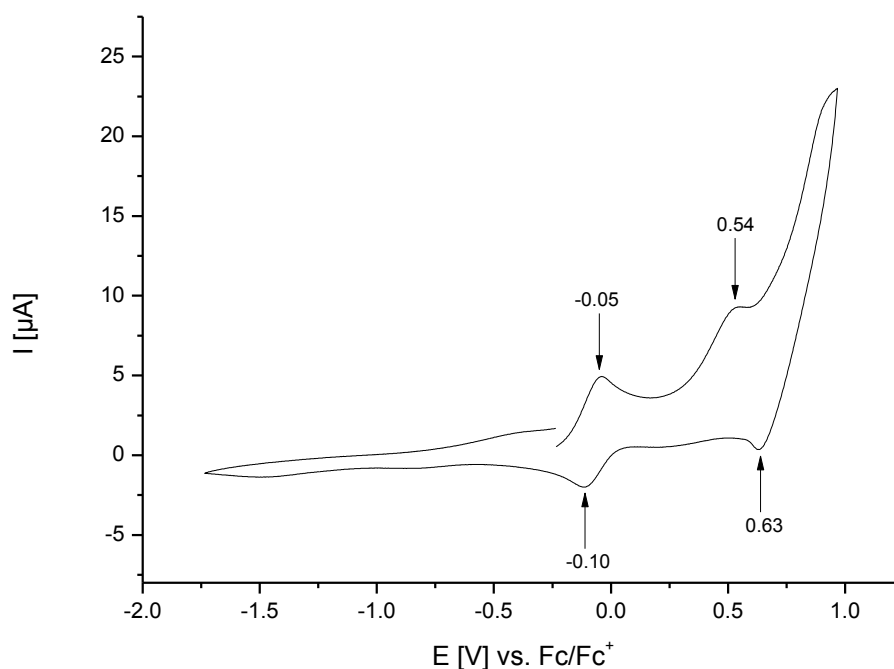
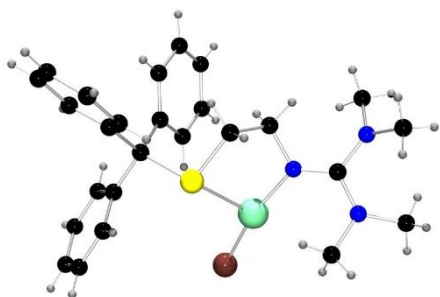


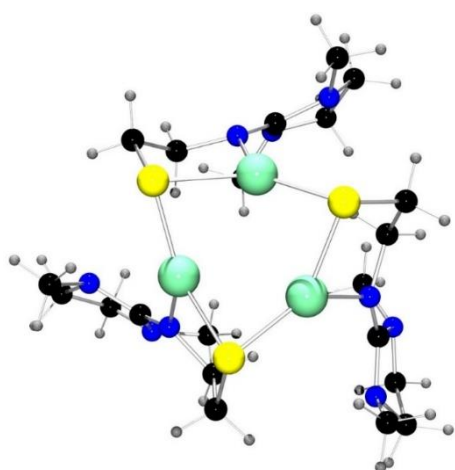
Abbildung 139: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ **K13** in DCM bei Raumtemperatur gegen Fc/Fc^+ .

6 Zusammenfassung und Ausblick

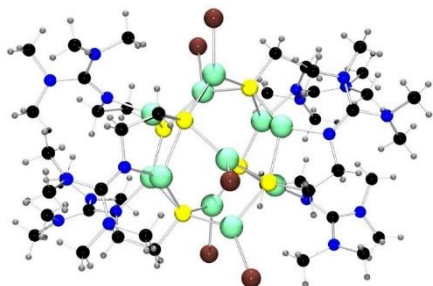
In dieser Arbeit konnten viele neue und neuartige Kupfer-Thiolat-Komplexe hergestellt werden. Nach den einleitenden Grundlagen und der Zielsetzung erfolgt in Kapitel 3 die Diskussion der hergestellten Kupferkomplexe mit vorwiegend Schwefel-Guanidin-Liganden und weiteren Modifikationen.



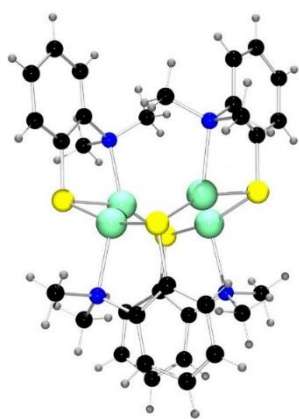
Durch Umsetzung des Guanidin-Tritylthioether-Liganden und CuBr kann **K1** erhalten werden, der einen Vertreter der mononuklearen Kupfer(I)-Komplexe mit trigonalplanarer Koordination des Zentralatoms durch eine Guanidin-N-Donor-Funktion, einen Thioetherrest und ein Bromatom darstellt.



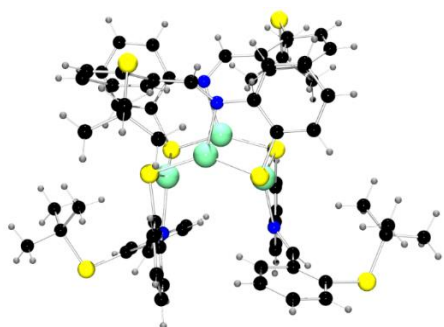
Die Umsetzung der Disulfid-Liganden (TMG_{et}S)₂ und (DMEG_{et}S)₂ führt mit äquimolaren Mengen eines Cu(I)-Salzes zu dreikernigen Cu(I)-Komplexen wie **K3**. Das {Cu₃S₃}-Gerüst liegt in einer Sesselkonformation vor, wobei die Liganden in eine Richtung zeigen und die freien Elektronenpaare der Schwefelatome in den freien Raum gerichtet sind. Durch DFT-Berechnungen wurde ein anderes Konformer mit einem *trans*-ständigen Liganden, analog zum Komplex mit einem aromatischen Spacer, bestimmt. Dadurch zeigt sich, dass beide Konformere möglich sind, aber dennoch die experimentelle Variante bevorzugt ist.



Durch Abspaltung der Tritylfunktion des Liganden oder durch Spaltung der S-S-Bindung des Disulfids kann mit einem Überschuss an Cu(I)-Br der 11-kernige Cu(I)-Cluster **K4** erhalten werden. Die Kupferatome bilden einen Defekt-Kuboktaeder mit sechs oktaedrisch angeordneten Schwefelatomen oberhalb der quadratischen Flächen des Polyeders. Die fünf Cu-Br-Einheiten trennen mittig zwei {Cu₃S₃}-Fragmente, die sich nur geringfügig von der Konstellation in **K3** unterscheiden. Möglicherweise dient diese Verbindung damit als Vorstufe für den höherkernigen Clusterkomplex.



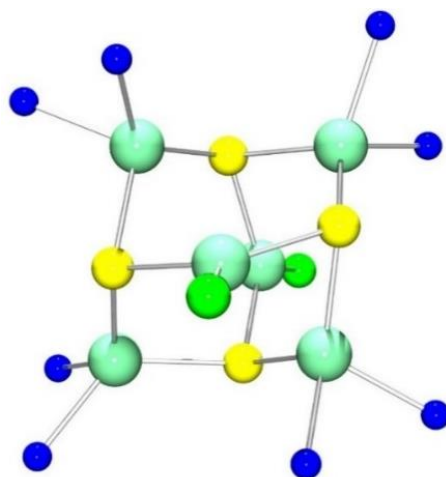
Als Variante einer N-Donor-Funktion wurde eine methylierte Aminofunktion ausgewählt um zu zweikernigen Komplexen zu gelangen. Dabei ist **K5**, ein vierkerniger Cu(I)-Komplex, bei dem die Kupferatome verzerrt in einer Ebene liegen und durch Thiolat-Schwefel verbrückt werden, entstanden. Diese S-Atome sind jeweils alternierend ober- und unterhalb der Cu-Ebene lokalisiert. Die Verbindung konnte durch Spaltung der S-S-Bindung des Disulfids durch K-Selectrid oder elektrochemisch hergestellt werden.



Berechnungen und Vergleichsstrukturen zeigen, dass Schiff-Base-Liganden das Potential besitzen, gemischt-valente Systeme zu realisieren. Daher wurden verschiedenen Disulfide mit Thioetherfunktionen hergestellt. Dabei konnte **K6** erhalten werden. Die Thiolat-Atome bilden eine Raute, wobei die Cu-Atome ober- und unterhalb der Ebene liegen. Eine zusätzliche Koordination der Thioether-Funktionen konnte bislang nicht verwirklicht werden.

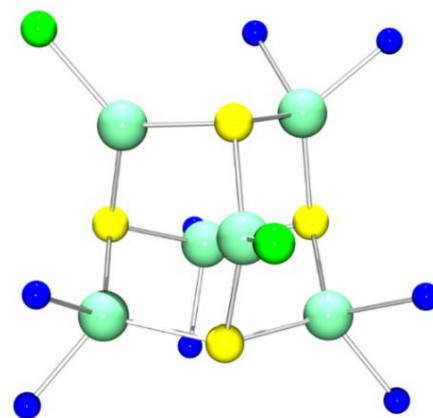
In Kapitel 4 wurden die Synthesen von *Hartwig*, bzw. *Kaim*, *Kumar* und *Tuck* wieder aufgegriffen. Die Synthese erfolgt über CuOtBu, Phenanthrolin und das jeweilige Thiol. Dabei konnten mehrere neuartige sechs- und siebenkernige und ein zehnkerniger Clusterkomplex hergestellt werden.

Der Komplex **K7** ist ein sechskerniger Hetero-Adamantan-Komplex, in dem die Cu-Atome ein verzerrt oktaedrisches Gerüst bilden und die S-Atome jeweils auf jeder zweiten Flächen des Polyeders liegen und selbst einen Tetraeder bilden. Zwei Chloratome binden an die Kupferatome der Spitzen des tetragonal verzerrten Oktaeders mit einer nahezu trigonal-planaren Koordination der Cu-Atome an diesen Positionen. Es ergibt sich eine lokale vierzählige Symmetrieachse durch die Chloratome. Die übrigen Kupferatome besitzen einen N₂S₂-Donorsatz in einer tetraedrischen Koordination. Die S-Atome des Thiophenols verbrücken die Cu-Atome. Zusätzlich wurden DFT-Untersuchungen zu dieser und weiteren Verbindungen durchgeführt, um zunächst passende Funktional-

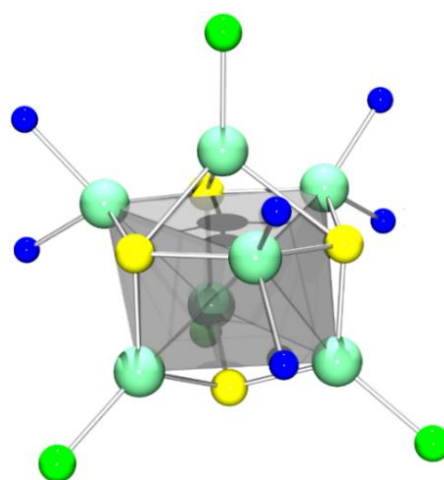


Basissatz-Kombination zur Beschreibung der Struktur zu finden und um die Natur der optischen Spektren zu bestimmen.

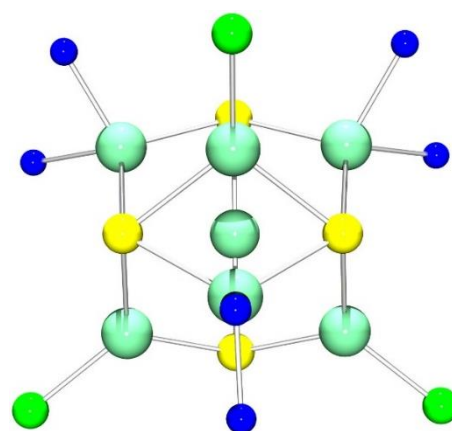
Mit *tert*-Butylthiol konnten zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden. **K8** ist ein Analogon der Thiophenol-Struktur, also ebenfalls ein Hetero-Adamantan, mit dem signifikanten Unterschied, dass die beiden Chloratome sich nicht auf den gegenüberliegenden Seiten des Cu-Oktaeders befinden, sondern in benachbarter Position. Dadurch ergibt sich eine höhere Verzerrung der äquatorialen Cu-Cl-Einheit. Ansonsten sind diese Verbindungen beide von einer regulären Hetero-Adamantan-Struktur abgeleitet.



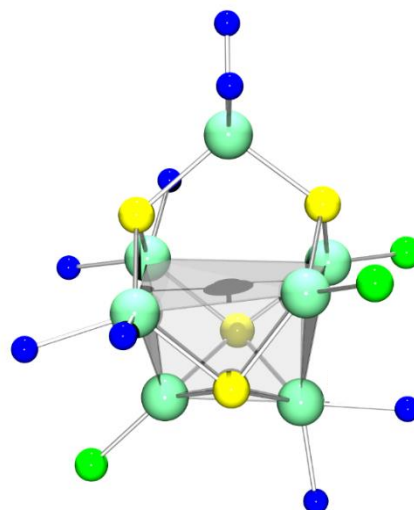
Das Komplexanion aus **K9** ist eine weitere Verbindung, die aus dem Ansatz mit *tert*-Butylthiol isoliert werden konnte. Das Gegenion ist $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$. Das Anion besitzt eine lokale dreizählige Achse mit einer Cu-Cl-Einheit als Spitze und drei Cu-Cl-Einheiten als Füße. Zusätzlich kann diese Verbindung beschrieben werden als ein durch einen Cu-Cl-Rest überkapptes Hetero-Adamantan. Die S-Atome des aliphatischen Thiolats bilden einen Tetraeder. Vervollständigt wird diese Koordination der Cu-Atome durch drei Phenanthrolin-Reste.



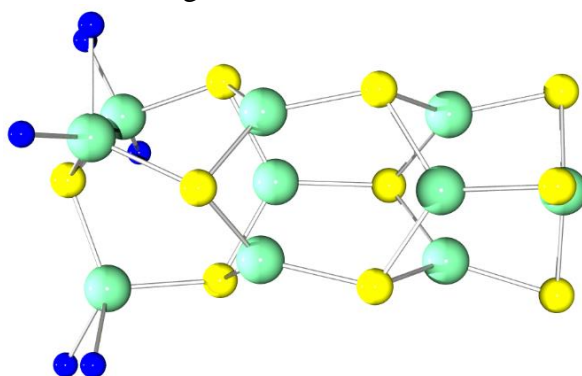
Ein weiteres Isomer mit *tert*-Butyl-Thiol-Ligand ist die neutrale siebenkernige Struktur von **K10**. Das Gerüst ist ein weiteres Derivat der Hetero-Adamantan-Verbindungen, wobei der Unterschied zum vorherigen Komplex nur ein Chloridatom ist. Dadurch reorientiert sich die Cu-Cl-Spitze, und ein Kupferatom nähert sich einer linearen Koordination an. Das Gerüst besitzt eine lokale Spiegelebene in der Mitte der Verbindung.



Mit Benzylmercaptan konnte eine ebenfalls siebenkernige neutrale Cu(I)-Thiolat-Verbindung **K11** erhalten werden. Sechs Kupferatome bilden ein verzerrtes trigonales Prisma, bei dem sich das siebte Kupferatom mittig oberhalb einer quadratischen Fläche dieses Prismas befindet. Vier Kupferatome sind durch Phenanthrolin-Reste koordiniert und drei Cu-Atome sind trigonal-planar durch zwei Thiolat-Funktionen und die Halogenatome koordiniert. Diese Variation der Struktur ist ebenfalls eine einfach überbrückte Hetero-Adamantan-Verbindung.

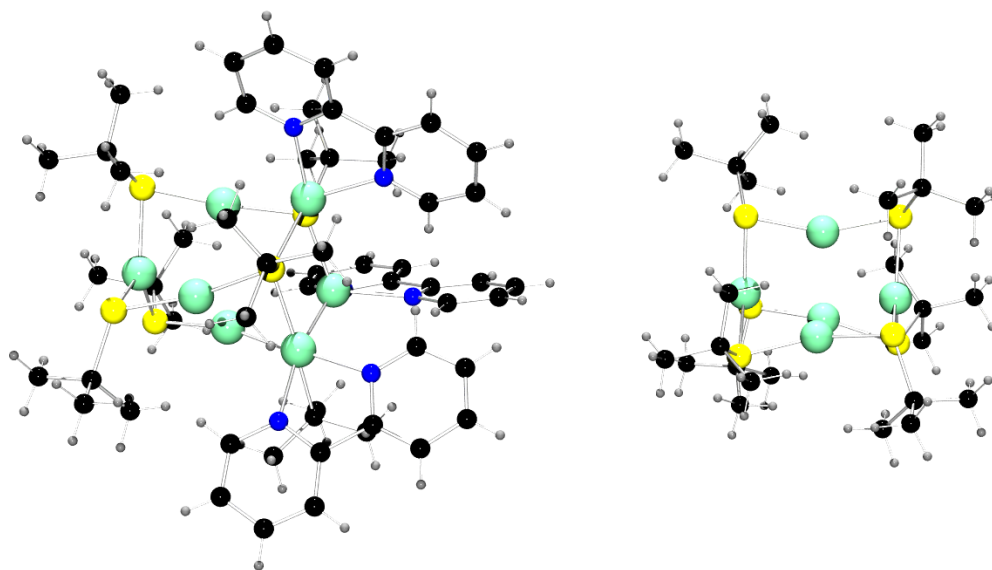


Die Verbindung **K12** unterscheidet sich aufgrund der höheren Nuklearität und der Tatsache, dass keine Chloratome koordiniert sind von den vorherigen Komplexen in diesem Kapitel. Eine kristallographische dreizählige Achse verläuft senkrecht durch die Mitte des Moleküls. Unterschiedliche Strukturmodule sind hier miteinander verknüpft, die bislang in dieser Kombination für Kupfer nicht aufgetreten sind und zu dieser Verbindung führen. Ein trigonal-planar durch drei Thiolatfunktionen koordiniertes Kupferatom liegt auf der einen Seite. Darauf sind zwei versetzte $\{Cu_3S_3\}$ -Ringe in Sesselkonformation gesetzt. Diese Struktur wird abgeschlossen durch das inverse Gegenstück zum ersten Motiv mit einer $\{Cu_3S\}$ -Kappe.



In Kapitel 5 geht es um die elektrochemische Darstellung von Kupfer-Thiolat-Komplexen. Verschiedene vorher diskutierte Komplexe wurden ebenfalls nach dieser Methode dargestellt. Kernpunkt dieses Kapitels ist das Ionenpaar **K13**. Das Anion ist bereits bekannt, weist aber hier eine deutlich unterschiedliche Verdrehung der $\{Cu_3S\}$ -Kappen zueinander auf, sodass von einem weiteren Konformationsisomer gesprochen werden kann. Das Kation kann als eine Erweiterung dieser Struktur bzw. als eine Ableitung davon verstanden werden, wobei eine Kappe ausgetauscht und durch einen $\{Cu_3S_3\}$ -Ring in Sesselkonformation ersetzt wird.

Dadurch ergibt sich ein neuartiges Verknüpfungsmotiv von Kupfer-Thiolat-Verbindungen. Vervollständigt wird die Ligandenumgebung des Kupfers durch drei Bipyridin-Reste.



Diese Komplexe zeigen eines ganz deutlich, nämlich dass die Cu-Thiolat-Chemie ein spannendes Feld ist und in Bezug auf zusätzliche stickstoffhaltige Co-Liganden bei weitem bisher noch nicht alle möglichen Kombinationen von Strukturmustern bekannt sind. Dies zeigt sich vor allem bei den neuartigen höherkernigen Verbindungen. Diese Komplexe haben wenig mit dem Cu_A -Zentrum gemeinsam. Sie sind nicht gemischtvalent, nicht reversibel oxidierbar und besitzen allesamt eine andere Nuklearität. Trotzdem bieten sie interessante neuartige Strukturmuster und davon leiten sich neue Erkenntnisse ab, die hilfreich für weitere Untersuchungen sind. Passend ist jedoch zumeist die Ligandensphäre mit zwei Stickstoffliganden vom Phenanthrolin oder Bipyridin. Diese sollen die Histidin-Donor-Funktionen modellieren. Die unterschiedlichen Thiole wurden deprotoniert, um somit die Cystein-Thiolat-Reste zu modellieren. Ein Ziel war und ist die Verbrückung von Cu-Spezies über aliphatische Thiolate. Leider gipfelte dies nicht in dinukleare Komplexe. Die sechskernigen Verbindungen zeigen zumindest biomimetischen Charakter in Bezug auf die Modellierung von Thioneinen. Störend bei den hergestellten Verbindungen ist zumeist das eher „unbiologische“ Chlorid. Daher wurde versucht, durch Subtraktion der Halogenatome eine Reorganisation der Komplexe zu erreichen. Nennenswerte Erkenntnisse konnten jedoch mangels kristallinen Materials nicht entwickelt werden.

Heraushebenswert ist jedoch, dass es gelungen ist, neue Verknüpfungsmodi bekannter Strukturmotive zu realisieren, die zeigen dass die Wahl der Schwefelkomponenten entscheidend ist für die Komplexbildung. Durch zusätzliche N-Donorfunktionen und den Umstand, der

Abstraktion von Chloridatomen aus Dichlormethan, konnten diese in kristalliner Form erhalten und charakterisiert werden. Dadurch bietet sich enormes Potential, da bislang nur eine überschaubare Zahl von S-Liganden verwendet wurde und diese mannigfaltig variiert werden können. Nur von einigen wenigen Umsetzungen konnten Einkristalle erhalten werden, wobei dunkle Feststoffe von nahezu allen Umsetzungen erhalten wurden, jedoch keine Aussage über deren Struktur gemacht werden kann. Vielleicht können mit einigen Thiolen auch dinukleare Komplexe erreicht werden, ähnlich den Verbindungen von *Kaim* und *Tuck*. Die erhaltenen Verbindungen sind verwandte Strukturen mit ähnlichen Donorsätzen, aber unterschiedlichen neuartigen Bindungsmustern, die das Potential von Kupfer-Thiolat-Komplexen zeigen.

Die aliphatischen Guanidin-Verbindungen zeigen ebenfalls interessante Ansätze mit der Betonung auf den 11-kernigen Clusterkomplex. Durch den Aufbau durch dreikernige Fragmente können weitere höherkernige Verbindungen generiert werden. Vielleicht auch durch den Einsatz anderer Metallsalze, um somit heterometallische Verbindungen zu erzeugen. Die Schiff-Base-Liganden zeigten in Bezug auf Nickel und durch DFT-Berechnungen gestützt, die Fähigkeit dinukleare Komplexe zu erzeugen. Durch Modifikation der Reaktionsparameter könnte dies möglich sein, da die Donorfunktion dem Ligandensatz von Cu_A entsprechen, um somit besser passende Modellkomplexe zu erzeugen.

Ebenfalls ein wichtiges Thema sind elektrochemische Umsetzungen. Diese sind ein bislang etwas vernachlässigtes Gebiet in Bezug auf die Verwendung in der Literatur. Viele Umsetzungen wurden auch elektrochemisch in dieser Arbeit durchgeführt. Jedoch konnte auch hier nur von einer Verbindung kristallines Material erhalten werden. Die übrigen Verbindungen sind deshalb nicht entsprechend charakterisiert und bieten eventuell ähnliche neuartige Struktur motive wie die Verbindung in Kapitel 5. Die Variationsmöglichkeiten sind dabei aufgrund der Anzahl der verschiedenen Thiole oder Disulfide in Kombination mit zusätzlichen N-Donor-Liganden immens.

Durch diese Arbeit wurden verschiedene Mosaiksteine gefunden, um Kupfer-Thiolatverbindungen besser verstehen zu können. Dadurch werden neue Anknüpfungspunkte erzeugt für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet. Diese neuen Möglichkeiten können, nach zu entwickelnden Anpassungen, zur Modellierung biologisch aktiver Zentren wie Cu_A eingesetzt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der durchgeführten Reaktionen wurden diese in Inertgas-Handschuhboxen oder unter Verwendung von *Schlenk*- und Hochvakuumtechniken durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen *SigmaAldrich*, *ABCR*, *Across Organics* und *TCI Europe* käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die handelsüblichen Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften^[258] getrocknet, unter Schutzgasatmosphäre destilliert oder einer Lösungsmittel-trocknungsanlage entnommen und entgast.

7.2 Spektroskopische und analytische Messmethoden

NMR Spektroskopie

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen wurden mit dem Kernresonanzspektrometer *BRUKER Avance 500* (500 MHz bzw. 125 MHz bei ¹³C-Messungen) erstellt. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte über die Signale des deuterierten Lösungsmittels. Die in den Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala, bezogen auf TMS ($\delta = 0$) und sind in ppm angegeben. Die Kalibrierung der Signale erfolgt im ¹H-NMR-Spektrum über den Anteil des nicht deuterierten Lösungsmittels. Die chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel werden bei den jeweiligen Spektren angegeben. Die Messungen wurden standardmäßig bei 30°C durchgeführt.

IR Spektroskopie

Für die Infrarot-Spektren wurde das Gerät FT-IR Spektrometer *Vertex 70* von der Firma *BRUKER* verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgte bei Feststoffen durch die Herstellung eines KBr-Presslings mit der zu messenden Substanz oder sie wurden mit der ATR-Technik gemessen. Flüssigkeiten oder Öle wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten oder ebenfalls mit ATR vermessen.

Elementaranalyse

Für die Elementaranalysen wurde das Gerät *vario MicroCube* der Firma *ELEMENTAR* benutzt. Das Gerät wurde vor den Messungen von Frau *M. Busse* kalibriert, die auch die Messungen durchführte. Dabei wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel der Probe bestimmt.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrische Untersuchung erfolgte durch das Gerät *MAT 8200* der Firma *FINNIGAN*. Die Probe wurde durch Elektronenstoßionisation (EI) mit 70 eV ionisiert bei einer Quellentemperatur von 200° C. Komplexe wurden mit ESI gemessen. Die Methode ist bei der jeweiligen Messung angegeben. Die Auflösung beträgt jeweils zwischen 16000 und 20000.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenreflexe wurden mit einem Diffraktometer des Typs *BRUKER AXS SMART APEX* bei -153° C gesammelt (MoK α -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ und Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit direkten und konventionellen Fourier-Methoden gelöst und alle nicht-H-Atome anisotrop gegen F^2 verfeinert. Wasserstoffatome wurden im Regelfall aus Differenzfourier-Synthesen ermittelt und auf idealisierten Lagen isotrop verfeinert.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die EXAFS-Messungen der Probe AO1 wurden im Oktober 2011 am DESY in Hamburg an der Beamline X1 (DORIS-III) durchgeführt. Die Referenzdaten wurden 2010 an der Beamline C gesammelt. Aufbau, Durchführung und Auswertung der Messung wurden wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.^[77]

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme und Square-Wave Voltammogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem *Metrohm*-Autolab Potentiostat *PGSTAT 101* in einer Lösung von 0.1 M (n-Bu₄)NPF₆ mit einer Komplexkonzentration von ca. 0.001 mol/L aufgenommen. Das Lösungsmittel ist bei den entsprechenden Messungen angegeben. Folgende Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet: Platin-Arbeits Elektrode (d = 1 mm), Ag/0.01 M AgNO₃/ MeCN Referenzelektrode und Platin-Gegenelektrode. Nach jeder Messreihe wurde Ferrocen als interner Standard hinzugegeben, so dass die Redoxpotentiale gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc/Fc⁺) angegeben werden. Alle Messungen wurden unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre in trocknen und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

Theoretische Berechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 09*^[259] durchgeführt. Die entsprechenden Funktionale und Basissätze sind entweder darin implementiert oder wurden von der *Basis-Set-Exchange-Website*^[260] übernommen. Die Anfangsgeometrien wurden der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse entnommen und entweder mit dem Hybrid-Funktional TPSSH^[261] oder B3LYP^[262] optimiert mit normalen Konvergenzkriterien. IR-Spektren wurden immer mit berechnet zur Validierung eines lokalen Minimums. Die Rechnungen wurden im Vakuum durchgeführt, sollten Lösungsmittelleffekte berücksichtigt worden sein, so wurde das PCM-Modell^[249,250] benutzt. Darstellungen der berechneten optischen Spektren wurden in *GausSum*^[263] erstellt.

7.3 Ligandensynthesen

7.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der *Vilsmeier*-Salze

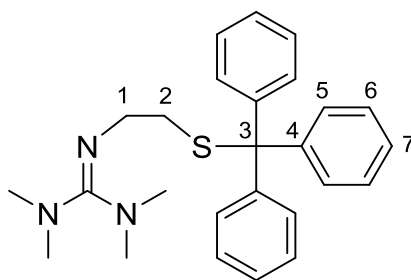
Die Synthese und Aufarbeitung der *Vilsmeier*-Salze erfolgt komplett unter Schutzgasatmosphäre. 150 mmol des entsprechenden Harnstoffs werden in 300 ml absolutiertem Toluol vorgelegt. Dazu werden langsam 44 ml Oxalylchlorid zugetropft. Die Reaktionslösung wird leicht gelblich und trüb. Nachdem alles zugetropft ist, wird die Lösung erst 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann 3.5 h für TMG bzw. 4.5 h für DMEG bei 50°C gerührt. Nach

Rühren über Nacht wird die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert und der entstandene weiße Feststoff portionsweise mit 2 l Diethylether gewaschen. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Ausbeute TMG: 70% DMEG 40%

7.3.2 Synthese von 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2-(tritylthio)ethyl)Guanidin

Zu einer Lösung des 2-(Tritylthio)Ethanamins 6.38 g (20 mmol) gelöst in 60 ml trockenem Acetonitril und Triethylamin (2.8 ml, 20mmol) wird unter Eiskühlung langsam das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (TMG-Vilsmeier-Salz, 3.42 g, 20 mmol), gelöst in 60 ml absolutiertem Acetonitril, getropft. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zunächst mit einer äquimolaren Menge Natriumhydroxid-Lösung (0.8 g NaOH in 5 ml H₂O) versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zum Deprotonieren des gebildeten Hydrochlorids wird eine 50 % KOH-Lösung (4-facher molarer Überschuss, 4.5 g KOH in 5 ml H₂O) verwendet. Das Rohprodukt wird mit 3 mal 50 ml Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Acetonitril und trocknen im Hochvakuum ergibt eine Ausbeute von 5.8 g (70%) gelben Feststoffs.



NMR-Daten:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.40 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, C1, CH₂), 2.65 (s, 12H, CH₃), 3.07 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, C2, CH₂), 7.17 (m, 3H, C7) 7.25 (m, 6H, C6) 7.44 (m, 6H, C5)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 35.2 (s, C1, CH_2), 38.9 (s, CH_3), 39.6 (s, CH_3), 48.5 (s, C2, CH_2), 66.2 (s, C3), 126.4 (s, C7), 127.7 (s, C6), 129.7 (s, C5), 145.3 (s, C4), 160.7 (s, C_{gua})

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm^{-1}): 470 (w), 495 (w), 507 (m), 524 (w), 578 (m), 621 (s), 676 (s), 698 (ss), 707 (ss), 742 (ss), 756 (ss), 771 (s), 850 (w), 906 (w), 977 (m), 993 (m), 1026 (s), 1058 (m), 1078 (w), 1103 (m), 1134 (ss), 1180 (w), 1236 (m), 1286 (w), 1309 (m), 1350 (s), 1353 (ss), 1413 (w), 1431 (s), 1446 (s), 1473 (m), 1490 (s), 1614 (ss $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1820 (sw), 1888 (sw), 1947 (sw), 2327 (sw), 2794 (m), 2829 (s), 2871 (s), 2925 (m), 2950 (m), 2993 (m), 3047 (m), 3080 (w), 3434 (w).

Masse: CI-MS (m/z (%)): 418.2 (42) [M^+H], 349.2 (31), 243.1 (44) [CPh_3^+], 176.0 (19), 174.0 (28), 57.9 (25), 56.9 (100).

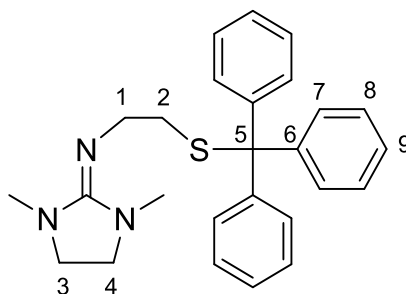
Elementaranalyse

Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{S}$: 10.06% N, 74.78% C, 7.48% H, 7.68% S

Gefunden: 10.10% N, 74.62% C, 7.34% H, 7.89% S

7.3.3 Synthese von N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-2-(tritylthio)Ethanamin

Zu einer Lösung des 2-(Tritylthio)Ethanamins 6.38 g (20 mmol), gelöst in 60 ml trockenem Acetonitril und Triethylamin (2.8 ml, 20mmol) wird unter Eiskühlung langsam das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (DMEG-Vilsmeier-Salz, 3.38 g, 20 mmol), gelöst in 60 ml absolutiertem Acetonitril, getropft. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zunächst mit einer äquimolaren Menge Natriumhydroxid-Lösung (0.8 g NaOH in 5 ml H_2O) versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zum Deprotonieren des gebildeten Hydrochlorids wird eine 50 % KOH-Lösung (4-facher molarer Überschuss, 4.5 g KOH in 5 ml H_2O) verwendet. Das Rohprodukt wird mit 3 mal 50 ml Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Acetonitril und trocknen im Hochvakuum ergibt eine Ausbeute von 6.7 g (80%) an weißem Feststoff.

**NMR-Daten:**

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.40 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, C1, CH_2); 2.70 (s, 6H, CH_3); 3.10 (s, 4H, C3+4, CH_2); 3.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, C2, CH_2); 7.18 (m, 3H, C9); 7.26 (m, 6H, C8) 7.44 (m, 6H, C7)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 35.6 (s, C1, CH_2); 35.7 (s, CH_3); 46.7 (s, C2, CH_2); 49.4 (s, C3+C4), 66.2 (s, C5); 126.5 (s, C9); 127.8 (s, C8); 129.8 (s, C7); 145.4 (s, C6); 157.5 (s, C_{gua})

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm^{-1}): 463 (sw), 499 (w), 509 (w), 523 (sw), 584 (w), 623 (m), 675 (w), 683 (w), 700 (ss), 711 (m), 717 (m), 744 (s), 762 (m), 847 (sw), 966 (w), 1028 (m), 1078 (w), 1178 (w), 1232 (w), 1271 (s), 1286 (m), 1352 (m), 1386 (m), 1419 (m), 1440 (s), 1483 (s), 1572 (m), 1593 (m), 1655 (ss $\nu(\text{C}=\text{N})$), 2817 (m), 2866 (m), 2927 (m), 2966 (w), 3028 (w), 3056 (w), 3435 (w).

Masse: CI-MS (m/z (%)): 416.2 (18) [$\text{M}^+\text{+H}$], 349.2 (93), 243.1 (34) [CPh_3^+], 174.1 (58), 142.1 (5), 57.9 (23), 56.9 (100).

Elementaranalyse:

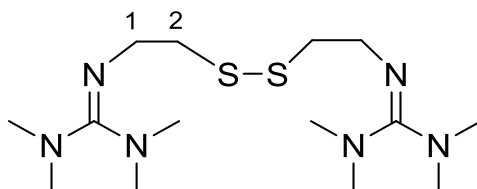
Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}$: 10.11% N, 75.14% C, 7.03% H, 7.71% S

Gefunden: 9.85% N, 74.64% C, 6.83% H, 7.91% S

7.3.4 Synthese von 2,2-(2,2-Disulfandiyl-bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-Tetramethylguanidin)

Zu einer Lösung von Cystamindihydrochlorid 2.25 g (10 mmol), gelöst in 60 ml absolutiertem Acetonitril und der vierfachen molaren Menge Triethylamin (5.6 ml, 40mmol) wird unter Eiskühlung langsam das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid

(3.42 g, 20 mmol), gelöst in 60 ml trockenem MeCN, getropft. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit der doppelten Menge Natriumhydroxid-Lösung (1.6 g NaOH in 10 ml H₂O) versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zum Deprotonieren des gebildeten Hydrochlorids wird eine 50 % KOH-Lösung (8-facher molarer Überschuss, 9.0 g KOH in 20 ml H₂O) verwendet. Das Rohprodukt wird mit 3 mal 70 ml Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Trocknen im Hochvakuum ergibt sich rotes Öl mit einer Ausbeute von 2.43 g (70%).

NMR-Daten:

¹H -NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.59 (s, 6H, CH₃); 2.65 (s, 6H, CH₃); 2.75 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, C1, CH₂); 3.31 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CH₂)

¹³C -NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 38.8 (s, CH₃); 39.6 (s, CH₃); 41.9 (s, C1); 48.3 (s, C2); 161.2 (s, C_{Gua})

IR-Daten: IR (NaCl): ν (cm⁻¹): 453 (w), 577 (m), 748 (w), 912 (m), 981 (m), 1001 (m), 1062 (m), 1132 (s), 1234 (m), 1323 (w), 1369 (ss), 1427 (m), 1498 (ss), 1595 (ss ν (C=N)), 2798 (w), 2870 (m).

Masse: CI-MS (m/z (%)): 349.2 (13) [M⁺+H], 251.2 (8), 233.2 (30), 176.1 (18), 131.0 (82), 117.1 (100), 59.9 (70), 56.9 (97).

Elementaranalyse:

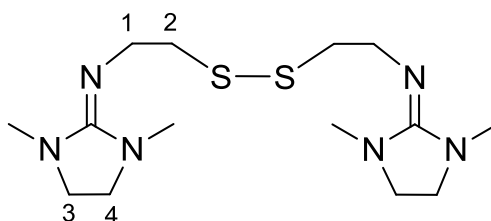
Berechnet für C₁₄H₃₂N₆S₂: 24.11% N, 48.24% C, 9.25% H, 18.40% S

Gefunden: 23.15% N, 46.84% C, 8.84% H, 18.30% S

7.3.5 Synthese von 2,2-Disulfandiyl-bis(N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-Ethanamin)

Zu einer Lösung von Cystamindihydrochlorid 2.25 g (10 mmol) gelöst in 60 ml absolutiertem Acetonitril und der vierfachen molaren Menge Triethylamin (5.6 ml, 40mmol) wird unter Eiskühlung langsam das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (DMEG-Vilsmeier-Salz, 3.38 g, 20 mmol), gelöst in 60 ml trockenem MeCN, getropft. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit der doppelten Menge Natriumhydroxid-Lösung (1.6 g NaOH in 10 ml H₂O) versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zum Deprotonieren des gebildeten Hydrochlorids wird eine 50 % KOH-Lösung (8-facher molarer Überschuss, 9.0 g KOH in 20 ml H₂O) verwendet. Das Rohprodukt wird mit 3 mal 70 ml Dichlormethan extrahiert und die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Trocknen im Hochvakuum ergibt sich rotes Öl mit einer Ausbeute von 2.26 g (65%).

NMR-Daten:



¹H -NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.67 + 2.70 (s, 12H, CH₃); 2.77 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 4H, C1, CH₂); 3.07 (s, 8H, C3+C4, CH₂); 3.57 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, C2, CH₂)

¹³C -NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.4 (s, CH₃); 36.3 (s, CH₃); 42.2 (s, C1); 47.3 (s, C2); 49.3 (s, C3+C4); 158.1 (s, C_{Gua})

IR-Daten: IR (NaCl): ν (cm⁻¹): 519 (sw), 580 (m), 640 (w), 723 (m), 761 (w), 854 (w), 954 (s), 1020 (m), 1066 (m), 1139 (w), 1211 (m), 1263 (s), 1346 (m), 1383 (s), 1414 (m), 1439 (m), 1491 (m), 1614 (ss ν (C=N)), 1697 (w), 2835 (m), 2931 (w).

Masse: CI-MS (m/z (%)): 345.2 (62) [M⁺+H], 249.1 (28), 229.1 (94), 174.1 (47), 115.0 (100), 59.9 (34), 56.9 (87).

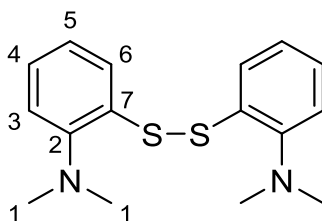
Elementaranalyse:

Berechnet für C₁₄H₂₈N₆S₂: 24.39% N, 48.81% C, 8.19% H, 18.61% S

Gefunden: 22.94% N, 47.15% C, 7.66% H, 18.50% S

7.3.6 2,2'-Disulfandiyl-bis(N,N-Dimethylanilin)

10 g (40 mmol) 2,2'-Dithioanilin werden in 100 ml VE Wasser suspendiert und dazu wird 27 g (0.32 mol) Natriumhydrogencarbonat gegeben. Zur erhaltenen Suspension werden langsam 30 ml (0.32 mol) Dimethylsulfat getropft. Nach Rühren über Nacht wird eine klare Lösung erhalten, die durch Zugabe von verdünnter HCl bei 60°C auf pH 6 neutralisiert wird. Das Rohprodukt wird viermal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden gesammelt und einmal mit 20 ml Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet. Es ergibt sich ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 82% (10.2 g).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.83 (s, 12H, H1); 7.00-7.04 (m, 2H, H5); 7.12-7.17 (m, 4H, H3, H4); 7.47-7.51 (m, 2H, H6)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 44.9 (s, 4C, C1); 119.8 (s, 2C, C3); 124.7 (s, 2C, C5); 125.7 (s, 2C, C6); 126.6 (s, 2C, C4); 132.0 (s, 2C, C7); 151.5 (s, 2C, C2)

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 30°C): δ (ppm) = 35.5 (s, 2N, N)

IR-Daten: IR (ATR): ν (cm⁻¹): 671 (s), 733 (ss), 760 (ss), 806 (sw), 856 (sw), 912 (w), 941 (s), 1035 (m), 1041 (m), 1053 (m), 1093 (m), 1124 (w), 1149 (m), 1159 (m), 1189 (m), 1280 (w), 1300 (w), 1311 (w), 1402 (w), 1423 (m), 1444 (s), 1468 (s), 1477 (s), 1575 (m), 2781 (m), 2819 (m), 2850 (w), 2939 (m), 2972 (w), 2987 (w).

Elementaranalyse:

Berechnet für C₁₆H₂₀N₂S₂: 9.20 % N, 21.06 % S, 63.12 % C, 6.62 % H

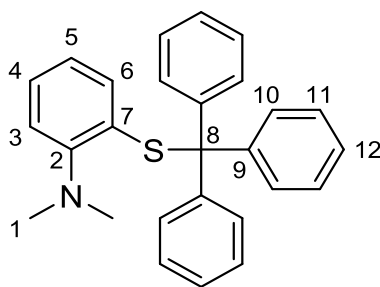
Gefunden: 9.20% N, 21.36 % S, 62.84 % C, 6.55 % H

7.3.7 Darstellung von N,N-Dimethyl-2-(tritylthio)Anilin

Die Synthese besteht aus zwei Stufen. Zunächst wird 2,2'-Disulfandiyl-bis(N,N-Dimethylanilin mit LiAlH₄ reduziert und anschließend in einer Kondensationsreaktion mit Triphenylmethanol umgesetzt.

Im ersten Schritt wird unter Schutzgasatmosphäre bei 0°C zu einer Lösung aus 3.8 g (100 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml absolutiertem Tetrahydrofuran, eine Lösung aus 10 g (33 mmol) 2,2'-Disulfandiyl-bis(N,N-Dimethylanilin in ebenfalls 50 ml absolutiertem THF getropft. Die graue Suspension wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht gerührt. Zur Vernichtung des überschüssigen LiAlH₄ wird die Suspension vorsichtig unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die Lösung wird filtriert und die Zwischenstufe (2-(Dimethylamino)Benzenthio) mit 3 mal 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch eine Vakuumdestillation bei 100°C. Ausbeute 80 %

Das erhaltene 2-(Dimethylamino)Benzenthio) wird im zweiten Schritt weiter umgesetzt. Dazu werden 4.8 g (31 mmol) der hergestellten Verbindung zu einer Lösung aus 8.0 g (31 mmol) Triphenylmethanol in 50 ml Trifluoressigsäure gegeben. Die schwarze Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und danach wird die Trifluoressigsäure unter leichtem Erwärmen und reduziertem Druck vollständig entfernt. Der schwarze Rückstand wird vorsichtig in 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgenommen und das Rohprodukt mit dreimal 50 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird in Hexan umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Es wird N,N-Dimethyl-2-(tritylthio)Anilin als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 70 % (8.3 g) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.74 (s, 6H, H1); 6.51-6.55 (m, 1H, H5); 6.66-6.71 (m, 1H, H6); 6.94-6.70 (m, 2H, H3 & H4); 7.20-7.26 (m, 9H, H11, H12); 7.45-7.50 (m, 6H, H10)

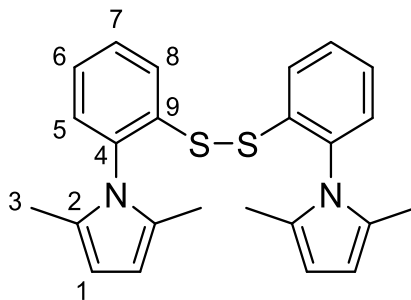
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 44.9 (s, C1); 70.1 (s, C8); 115.2 (s, C7); 119.0 (s, C3); 122.6 (s, C5); 126.2 (s, C4); 126.7 (s, C12); 127.7 (s, C11); 130.4 (s, C10); 131.8 (s, C6); 144.4 (s, C9), 152.6 (s, C2)

IR (KBr): ν (cm^{-1}): 372 (w), 398 (w), 460 (w), 495 (w), 514 (w), 549 (w), 562 (w), 580 (w), 600 (m), 634 (m), 675 (m), 697 (ss), 732 (s), 763 (s), 802 (w), 846 (w), 893 (w), 940 (m), 1000 (m), 1032 (m), 1265 (w), 1272 (w), 1316 (m), 1445 (s), 1474 (s), 1489 (s), 1578 (m), 1597 (m), 1660 (m), 1685 (m), 1770 (w), 1811 (w), 1884 (w), 1947 (w), 2777 (m), 2821 (m), 2883 (m), 2938 (m), 2985 (w), 3020 (m), 3055 (m), 3086 (w), 3468 (s)

CI-MS (m/z (%)): 396.3 [$\text{M}^+ + \text{H}$], 319.2 (22), 305.2 (45), 243.2 (99) [CPh_3^+], 150.1 (13)

7.3.8 Synthese von 1,2-bis(2-(2,5-Dimethyl-1H-Pyrrol-1-yl)Phenyl)Disulfid

2 g (12 mmol) 2,2'-Dithioanilin und 2.8 ml (24 mmol) 2,5-Hexandion werden in 55 ml Essigsäure und 55 ml Toluol gelöst. Die Reaktionslösung wird am Wasserabscheider unter Rückfluss 4 h erhitzt. Danach wird das Toluol unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit 200 ml Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit jeweils 100 ml 1 molarer Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 80% (3.9 g) gewonnen.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.98 (s, 12H, H3); 5.97 (s, 4H, H1); 7.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H5); 7.30 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H6); 7.36 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H7); 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 12.7 (s, C3); 106.2 (s, C1); 126.2 (s, C8), 127.1 (s, C6); 128.5 (s, C2); 129.3 (s, C7); 129.4 (s, C5); 136.3 (s, C4); 136.9 (s, C9).

IR (ATR): ν (cm^{-1}): 665 (w), 702 (w), 739 (s), 764 (ss), 798 (m), 868 (sw), 950 (w), 970 (w), 997 (m), 1030 (m), 1070 (m), 1095 (w), 1159 (sw), 1219 (w), 1259 (m), 1319 (m), 1335 (w), 1392 (s), 1439 (m), 1473 (ss), 1521 (w), 1581 (w), 2852 (sw), 2883 (w), 2916 (w), 2962 (w).

EI-MS(m/z,(%)): 404.19 (16) [M], 202.10 (100) [$\frac{1}{2}$ M], 186.06 (90), 154.08 (12), 115.06 (5), 109.02 (7).

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2$: 6.92 % N, 15.85 % S, 71.25 % C, 5.98 % H

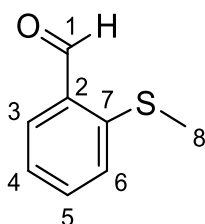
Gefunden: 6.86% N, 16.07 % S, 70.50 % C, 5.79 % H

7.3.9 Synthese von 2-(Methylthio)Benzaldehyd

Die Synthese erfolgt in zwei Schritten, die beide unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden: Zunächst wird in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran 3.2 g (140 mmol) metallisches Natrium in kleinen Stücken vorgelegt. Dazu wird 5.0 g (53 mmol) Dimethyldisulfid gegeben und zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natrium wird aus der

Reaktionslösung entfernt. Es entsteht Natrium-Methanthiolat, das ohne weitere Aufreinigung im nächsten Schritt eingesetzt wird.

Im zweiten Schritt wird zu der weißen Suspension 5.8 ml (52 mmol) 2-Chlorobenzaldehyd gegeben. Die Lösung wird erneut für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wird filtriert. Das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und das klare gelbe Öl im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 40% (3.5 g). Weitere Aufreinigung des Produkts erfolgt durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit dem Lösungsmittelgemisch DCM/Hexan 1:2.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 2.46 (s, 3H, H8); 7.33 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, H4); 7.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.3$ Hz 1H, H5); 7.61 (ddd, 1H, H6, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz); 7.88 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H3); 10.15 (s, 1H, H1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 14.8 (s, C8); 124.6 (s, C4); 125.5 (s, C5); 132.7 (s, C2); 134.5 (s, C6); 134.7 (s, C3); 143.0 (s, C7); 192.2 (s, C1)

EI-MS(m/z, (%)): 152.06 (100) [M^+], 109.03 (20), 91.07 (23), 77.03 (14), 64.99 (7)

7.3.10 Synthese von 2-(Isopropylthio)Benzaldehyd

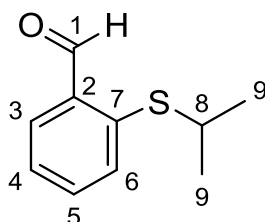
Route 1:

10 g (72 mmol) Kaliumcarbonat werden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril vorgelegt. Dazu werden 7.9 ml (70 mmol) 2-Chlorobenzaldehyd und 6.5 ml (70 mmol) 2-Propanthiol gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Schutzgasatmosphäre für 3 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird diese mit 200 ml einer gesättigten Kaliumcarbonat-Lösung versetzt. Das Rohprodukt wird dreimal mit jeweils 50 ml DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden gesammelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie über

Kieselgel mit einem Lösungsmittelverhältnis DCM/Hexan von 1:2. 2-(Isopropylthio)-Benzaldehyd wird als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 35% (4.5 g) erhalten.

Route 2:

Eine Mischung aus *o*-Nitrobenzaldehyd (5.0 g, 33 mmol), Kaliumcarbonat (5.0 g, 36 mmol) und 5.6 ml (60 mmol) *tert*-Butylthiol wird in 7.5 ml Dimethylformamid für 30 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz in 125 ml Wasser geschüttet. Das Rohprodukt wird viermal mit jeweils 120 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase viermal mit je 125 ml Wasser, fünfmal mit jeweils 50 ml 2%iger Natronlauge und erneut einmal mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gelbe Öl wird im Hochvakuum getrocknet. Es ergibt sich eine Ausbeute von 70%.



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, H9); 3.31 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, H8); 7.22-7.27 (m, 1H, H4); 7.42-7.43 (m, 2H, H5 & H6); 7.77 (d $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H3); 10.46 (s, 1H, H1)

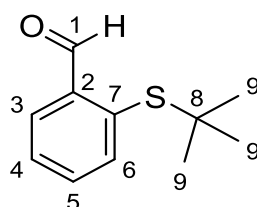
^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO): δ (ppm) = 22.9 (s, 2C, C9); 38.6 (s, 1C, C8); 126.7 (s, 1C, C4); 130.1 (s, 1C, C3); 132.3 (s, 1C, C5); 133.8 (s, 1C, C6); 135.8 (s, 1C, C2); 140.3 (s, 1C, C7); 191.7 (s, 1C, C1)

EI-MS(m/z, (%)): 179.98 (100) [M^+], 165.01 (34), 147.01 (12), 138.96 (14), 137.95 (44), 136.9482 (98), 134.98 (4), 110.96 (7), 109.96 (28), 108.96 (46), 91.01 (6), 75.96 (11), 64.93 (21), 42.95 (29)

7.3.11 Synthese von 2-(*tert*-Butylthio)-Benzaldehyd

Diese Synthese erfolgt aus einer abgewandelten Literaturvorschrift^[264]. Eine Mischung aus *o*-Nitrobenzaldehyd (5.0 g, 33 mmol), Kaliumcarbonat (5.0 g, 36 mmol) und 6.5 ml (57 mmol) *tert*-Butylthiol wird in 7.5 ml Dimethylformamid für 30 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem

Abkühlen wird der Ansatz in 125 ml Wasser geschüttet. Das Rohprodukt wird viermal mit jeweils 120 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase viermal mit je 125 ml Wasser, fünfmal mit jeweils 50 ml 2%iger Natronlauge und erneut einmal mit 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gelbe Öl wird im Hochvakuum getrocknet. Es ergibt sich eine Ausbeute von 40%.

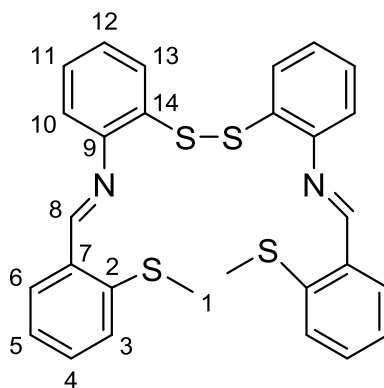


^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.27 (s, 9H, H9); 7.48 (m, 1H, H4); 7.54 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H5); 7.60 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H6); 7.96 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H3); 10.77 (d, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, H1)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 30.9 (s, C9); 47.5 (s, C8); 128.0 (s, C4); 129.5 (s, C5); 133.5 (s, C6); 136.6 (s, C2); 139.5 (s, C7); 139.9 (s, C3); 193.5 (s, C1)

7.3.12 Synthese von 2,2'-Disulfandiylbis(N-(2-(Methylthio)Benzyliden)Anilin)

3.5 g (23 mmol) von 2-(Methylthio)Benzaldehyd werden in 60 ml trockenem Ethanol gelöst und dazu wird 2.6 g (10.5 mmol) 2,2'-Dithioanilin hinzugegeben. Zur Reaktionslösung wird ein Tropfen verdünnte Essigsäure gegeben. Die resultierende klare gelbe Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird eingengt um eine weitere Fraktion zu erhalten. Die abgetrennten Feststoffe werden aus Ethanol umkristallisiert. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 53% (2.9 g).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.53 (s, 6H, H1); 7.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H10); 7.14-7.18 (m, 2H, H12); 7.19-7.23 (m, 2H, H11); 7.28-7.32 (m, 2H, H5); 7.39 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H, H3); 7.42-7.46 (m, 2H, H4); 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H13); 8.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H6), 9.00 (s, 2H, H8)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 17.1 (s, C1); 117.4 (s, C10); 125.7 (s, C13); 126.0 (s, C5); 126.9 (s, C12); 127.0 (s, C11); 127.5 (s, C3); 129.5 (s, C6); 131.6 (s, C4); 132.3 (s, C14), 134.1 (s, C7); 140.8 (s, C2), 149.0 (s, C9); 158.0 (s, C8)

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 321.2 (s, N)

CI-MS(m/z, (%)): 516.18 (15) [M^+], 515.18 (20) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 514.17 (49) [$\text{M}^+ - 2\text{H}$], 499.15 (52), 467.16 (18), 453.14 (8), 393.11 (5), 392.12 (8), 391.16 (22), 365.10 (9), 321.04 (6), 299.14 (3), 273.06 (6), 260.11 (9), 259.11 (28), 258.10 (65), 242.07 (100), 211.10 (33), 180.12 (6), 139.08 (11), 136.06 (21) [CH_3SBz], 108.03 (15) [PhS], 68.95 (8)

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 410 (sw), 433 (w), 458 (m), 553 (m), 634 (sw), 677 (sw), 727 (s), 741 (s), 756 (ss), 848 (sw), 878 (m), 932 (w), 964 (m), 1034 (m), 1051 (m), 1069 (w), 1116 (w), 1163 (sw), 1192 (m), 1226 (sw), 1273 (m), 1317 (sw), 1370 (m), 1435 (s), 1466 (s), 1570 (s), 1583 (s), 1612 (ss), 2918 (w), 2986 (sw), 3055 (sw)

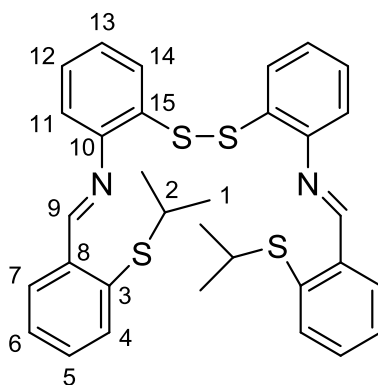
Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$: C (65.08 %); H (4.68%); N (5.42%); S (24.82%)

Gefunden: C (65.06 %); H (4.91%); N (5.49%); S (25.16%)

7.3.13 Herstellung von N,N'--(Disulfanediylbis(2,1-Phenylen))bis(1-(2-(Isopropylthio)Phenyl)Methanimin)

3.5 g (19 mmol) 2-(Isopropylthio)Benzaldehyd werden in 60 ml Ethanol gelöst und dazu wird 2.2 g (9 mmol) 2,2'-Dithioanilin hinzugegeben. Zur Reaktionslösung wird ein Tropfen verdünnte Essigsäure gegeben. Die resultierende klare gelbe Lösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird eingengt um eine weitere Fraktion zu erhalten. Die abgetrennten Feststoffe werden aus Ethanol umkristallisiert. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein braun-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von ca. 25%.



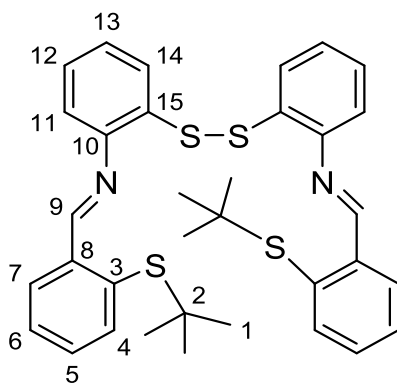
Die Daten wurden aus einer verunreinigten Verbindung gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H, H1); 3.33 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, H2); 7.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H11); 7.16 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H13); 7.21 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H12); 7.42 (m, 4H, H5 + H6); 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H4); 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H14); 8.36 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H7), 9.22 (s, 2H, H9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 23.2 (s, C1); 40.1 (s, C2); 117.5 (s, C12); 125.9 (s, C14); 126.9 (s, C13); 127.0 (s, C12); 127.9 (s, C4); 128.6 (s, C7); 131.4 (s, C5 oder C6); 131.6 (C5 oder C6) 132.3 (s, C15), 137.5 (s, C3 oder C8); 137.5 (s, C3 oder C8), 149.1 (s, C10); 159.0 (s, C9)

7.3.14 Synthese von N,N'-(Disulfanediylbis(2,1-Phenylen))bis(1-(2-(*tert*-Butylthio)Phenyl)Methanimin)

4.1 g (21 mmol) 2-*tert*-Butylthio-Benzaldehyd werden in 70 ml trockenem Ethanol vorgelegt. Dazu wird 2.6 g (10 mmol) 2,2'-Dithioanilin hinzugegeben. Zur Reaktionslösung wird ein Tropfen verdünnte Essigsäure gegeben. Die resultierende klare gelbe Lösung wird 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird eingengt um eine weitere Fraktion zu erhalten. Die abgetrennten Feststoffe werden aus Ethanol umkristallisiert. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 80% (5.0 g).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.32 (s, 18H, H1); 7.08 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2H, H11); 7.16 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H11); 7.22 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H12); 7.46 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H5); 7.53 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 2H, H6); 7.63 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2H, H4); 7.67 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H14); 8.47 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H7), 9.36 (s, 2H, H9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 31.1 (s, C1); 47.6 (s, C2), 117.4 (s, C11); 125.9 (s, C14); 126.89 & 126.93 (s, C12 und C13); 128.4 (s, C7); 129.7 (s, C6); 131.0 (s, C5); 132.4 (s, C15), 134.7 (s, C8); 139.6 (s, C4); 140.4 (s, C3), 149.0 (s, C10); 160.3 (s, C9)

IR(KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 378 (w), 407 (w), 443 (w), 486 (w), 513 (w), 531 (w), 635 (w), 679 (w), 723 (w), 733 (m), 752 (m), 764 (s), 877 (w), 977 (w), 1034 (m), 1053 (w), 1116 (w), 1157 (m), 1167 (m), 1190 (m), 1269 (m), 1354 (m), 1361 (m), 1437 (m), 1458 (m), 1469 (s), 1571 (s), 1581

(m), 1614 (ss), 1639 (m), 1656 (w), 1728 (w), 2341 (w), 2361 (m), 2858 (w), 2895 (w), 2920 (w), 2939 (w), 2956 (m), 3053 (w), 3435 (s).

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{34}H_{36}N_2S_4$ C (67.96 %); H (6.04%); N (4.66%); S (21.34%)

Gefunden: C (67.88 %); H (6.15%); N (4.83%); S (21.70%)

ESI-MS(m/z,(%)): 601.1827 [$M^+ + H$] (100)

7.4 Komplexsynthesen

7.4.1 Synthese von $[Cu(TMGe_tSCPh_3)Br]$ **K1**

Die Umsetzung von $TMGe_tSCPh_3$ (0.42 g, 1 mmol) mit Kupfer(I)-Bromid (0.14 g, 1 mmol) in 10 ml Acetonitril führt zu einer braunen Suspension, die über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Durch langsames Erkalten der Lösung bilden sich blassgelbe Kristalle. Die Ausbeute beträgt ca. 45%.

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm^{-1}): 486 (sw), 580 (w), 623 (w), 688 (w), 705 (m), 746 (m), 765 (m), 903 (m), 991 (w), 1035 (m), 1066 (m), 1153 (m), 1242 (m), 1348 (m), 1392 (s), 1423 (s), 1441 (s), 1479 (m), 1529 (s), 1562 (ss $\nu(C=N)$), 2889 (m), 2922 (m).

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{26}H_{31}N_3SCuBr$: C (55.66 %); H (5.57%); N (7.49%); S (5.71%)

Gefunden: C (55.56 %); H (5.43%); N (7.56%); S (5.78%)

7.4.2 Synthese von $[Cu(TMGe_tSCPh_3)I]$ **K2**

Die Umsetzung von $TMGe_tSCPh_3$ (0.42 g, 1 mmol) mit Kupfer(I)-I (0.20 g, 1 mmol) in 10 ml Acetonitril führt zu einer braunen Suspension, die über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Durch langsames Erkalten der Lösung bilden sich blassgelbe Kristalle. Die Ausbeute beträgt ca. 35%.

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm⁻¹): 470 (sw), 581 (w), 624 (w), 688 (w), 705 (m), 746 (m), 765 (m), 903 (w), 991 (w), 1035 (m), 1066 (m), 1077 (w), 1247 (m), 1347 (m), 1392 (s), 1423 (s), 1441 (s), 1479 (m), 1529 (s), 1561 (ss ν (C=N)), 2892 (m), 2922 (w).

7.4.3 Synthese von [Cu₃(DMEG_{et}S)₃] **K3**

Route 1: Elektrochemisch

In einem 100 ml Zweihalskolben werden in 25 ml absolutiertem Acetonitril 20 mg Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz und 1 g 2,2-Disulfandiyl-bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)ethanamin) vorgelegt. Unter Schutzgasatmosphäre wird die Lösung bei 20 V und 20 mA mit einer Platinelektrode als Kathode und einem Kupferblech als Anode für 1.5 h elektrolysiert. Die schwarze Lösung wird heiß filtriert. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können durch Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung gewonnen werden. Die Darstellung der TMG-Variante erfolgt analog.

Route 2:

Zu einer 1 millimolaren Lösung des Liganden (DMEG_{et}S)₂ in 5 ml THF wird 1 ml (1 mmol) K-Selectrid in THF gegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölig/feste Rückstand wird in 5 ml Acetonitril aufgenommen und unter Rühren wird 1mmol eines Kupfer(I)-Salzes hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und der entstandene weiße Feststoff abfiltriert. Das kristalline blassgelbe Produkt kann durch Diffusion von Diethylether in die Lösung erhalten werden. Ausbeute: ca. 60%. Die Darstellung der TMG-Variante erfolgt analog.

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm⁻¹): 376 (sw), 520 (sw), 590 (w), 640 (w), 721 (m), 752 (m), 860 (w), 966 (m), 1001 (w), 1036 (m), 1068 (m), 1118 (w), 1138 (w), 1194 (m), 1236 (m), 1275 (m), 1344 (m), 1388 (m), 1417 (m), 1437 (m), 1487 (m), 1616 (ss), 2243 (w), 2829 (m), 2901 (m), 2939 (w).

Elementaranalyse:

Berechnet für Cu₃S₃N₁₀C₂₃H₄₅: 18.71 % N, 36.91 % C, 6.06 % H; 12.85 % S

Gefunden: 18.72 % N, 36.89 % C, 6.08 % H; 12.78 % S

ESI-MS(m/z,(%)): 706.07 (28) [M⁺+H], 174.11 (L+H) 236.02 (Ligand+Cu+H).

7.4.4 Synthese von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6]\text{Br}_5$ **K4**

Der Kupfercluster lässt sich über zwei verschiedene Reaktionswege darstellen:

1. Zu einer Lösung des Liganden $\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3$ (0.42 g, 1 mmol) in 10 ml MeCN wird das ebenfalls in Acetonitril gelöste Kupfer(I)-Bromid (0.21 g, 1.5 mmol) unter Rühren hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und anschließend 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung heiß filtriert. Kristalline Produkte können durch Diffusion von Diethylether in die Lösung erhalten werden (ca. 2 Wochen). Ausbeute: Farblose Kristalle, ca. 5%.

2. Zu einer 1 millimolaren Lösung des Liganden $(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_2$ in 5 ml THF wird 1 ml (1 mmol) K-Selectrid in THF gegeben. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölig/feste Rückstand wird in 5 ml Acetonitril aufgenommen und unter Rühren wird CuBr (0.21 g, 1.5 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und der entstandene weiße Feststoff abfiltriert. Kristalline Produkte können durch Diffusion von Diethylether in die Lösung erhalten werden (ca. 2 Wochen). Ausbeute: Farblose Kristalle, ca. 5%.

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm^{-1}): 469 (sw), 578 (sw), 764 (w), 902 (w), 987 (w), 1034 (m), 1064 (m), 1144 (m), 1236 (m), 1346 (m), 1390 (s), 1423 (s), 1523 (ss), 1562 (ss $\nu(\text{C}=\text{N})$), 1618 (m), 2866 (m), 2920 (m).

7.4.5 Synthese von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$ **K5**

Methode 1:

0.79 g Bis-*o*-Dimethylaminophenyldisulfid (2 mmol) werden in 10 ml Acetonitril vorgelegt. Dazu werden langsam 2.5 ml K-Selectrid (2.5 mmol, (Kalium-tri-*sec*-butylborhydrid, 1-molar in THF) getropft. Die Lösung beginnt zu schäumen und wird für ca. 1/2 Stunde bei RT unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das entstandene Boran im Vakuum entfernt. Der hellgelbe ölige Rückstand wird daraufhin in 10 ml Acetonitril aufgenommen. Zur Reaktionslösung wird dann 0.76 g CuI (4 mmol) gegeben und der

Reaktionsansatz über Nacht gerührt. Dabei fällt gelbes Produkt mit einer Ausbeute von ca. 40% aus. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können durch Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung gewonnen werden. Eine andere Methode zur Kristallisation ist das heiße Filtrieren einer gesättigten Lösung und anschließendes langsames Erkalten.

Methode 2:

0.79 g Bis-*o*-Dimethylaminophenyldisulfid (2 mmol) werden in 10 ml Acetonitril vorgelegt. Dazu werden langsam 2.5 ml K-Selectrid (2.5 mmol, (Kalium-tri-*sec*-butylborhydrid, 1-molar in THF) getropft. Die Lösung beginnt zu schäumen und wird für ca. 1/2 Stunde bei RT unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und das entstandene Boran im Vakuum entfernt. Danach wird der Rückstand wieder in 10 ml Acetonitril aufgenommen und mit 0.18 g (1 mmol) Cu(II)-Acetat versetzt. Die dunkle Suspension wird 72 h bei RT gerührt und danach heiß filtriert. Nach etwa 14 Tagen bilden sich blassgrüne Kristalle geeignet für die Röntgenstrukturanalyse durch Eindiffundieren von Diethylether. Die Ausbeute beträgt ca. 20%.

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm⁻¹): 393 (w), 471 (w), 555 (m), 668 (m), 731 (s), 768 (s), 1028 (s), 1055 (s), 1094 (w), 1122 (m), 1167 (s), 1267 (m), 1367 (m), 1425 (s), 1464 (ss), 1565 (w), 1576 (w), 1621 (w), 1790 (w), 2356 (w), 2738 (m), 2822 (m), 2861 (m), 2951 (m), 2990 (m), 3428 (m)

Elementaranalyse:

Berechnet für C₃₃H₄₄N₄S₄·MeCN: C (45.68 %); H (5.15%); N (7.61%); S (13.94%)

Gefunden: C (44.71 %); H (5.19%); N (7.52%); S (13.28%)

7.3.6 Synthese [Cu₄SB₃]₄ K6

600 mg Ligand (1 mmol) werden in 10 ml absolutiertem Tetrahydrofuran gelöst. Dazu wird 2.5 ml (2.5 mmol) K-Selectride (1molar in THF) gegeben. Die rote Suspension wird für weitere 30 Minuten gerührt. Danach werden das Lösungsmittel und das entstandene Boran unter Vakuum entfernt. Danach wird der zurückbleibende Feststoff in 30 ml THF gelöst und es werden 300 mg (3 mmol) CuCl dazugegeben. Die schwarze Lösung wird über Nacht gerührt.

Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können durch Gasphasendiffusion von Cyclohexan in die Lösung gewonnen werden.

IR-Daten: IR (ATR): ν (cm⁻¹): 636 (m), 740 (m), 835 (w), 1001 (m), 1030 (ss), 1168 (m), 1228 (m), 1247 (s), 1308 (w), 1363 (w), 1427 (w), 1450 (w), 1473 (w), 1496 (w), 1579 (w), 1651 (sw), 2860 (w), 2901 (w), 2925 (w), 2958 (w), 3053 (w), 3336 (m).

7.4.7 Herstellung von CuO*t*Bu

Für die Synthese von CuO*t*Bu wird zunächst Natrium-*tert*-butanolat hergestellt. 2.3 g (100 mmol) metallisches Natrium werden in 50 ml Toluol bei 0°C suspendiert. Dazu wird 8.6 ml (90 mmol) *tert*-Butanol getropft. Nach 24 Stunden Rühren bei 40°C wird das überschüssige Natrium durch Dekantieren abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein weißer Feststoff.

0.2 g (2 mmol) des Natrium-*tert*-butanolats werden in 10 ml THF vorgelegt. Dazu wird 0.19 g (2 mmol) CuCl gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff ist CuO*t*Bu. Die Aufreinigung erfolgt entweder durch Sublimation oder durch Aufnehmen des Feststoffs in *n*-Hexan, Filtration und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Die Ausbeute beträgt ca. 50%.

Die analytischen Daten stimmen mit Literaturwerten^[194–196] überein. CuO*t*Bu wurde für Komplexsynthesen stets frisch hergestellt.

7.4.8 Darstellung von [Cu₆(phen)₄(SPh)₄Cl₂] **K7**

Methode 1:

0.27 g (1.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 15 ml THF gelöst. Zu der Lösung werden 0.20 g (1.5 mmol) CuO*t*Bu gegeben. Die entstehende schwarze Lösung wird für 30 Minuten bei RT gerührt. Danach wird 0.15 ml (1.5 mmol) Thiophenol zur Lösung hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird durch die Zugabe von 100 ml *n*-Hexan gefällt, abgetrennt und in 20 ml DCM gelöst. Für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Diffusion von Diethylether über die

Gasphase erhalten werden. Es entstehen tief dunkelrote Kristalle mit einer Ausbeute von ca. 50%.

Methode 2:

0.27 g (1.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 15 ml THF gelöst. Zu der Lösung werden 0.27 g (1.5 mmol) Cu(II)-Acetat gegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden 0.15 ml (1.5 mmol) Thiophenol zugegeben. Die schwarze Lösung wird über Nacht gerührt.

Der entstandene dunkelrote Feststoff wird durch die Zugabe von 100 ml *n*-Hexan gefällt, abgetrennt und in 20 ml DCM gelöst. Für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Diffusion von Diethylether über die Gasphase erhalten werden. Es entstehen tief dunkelrote Kristalle mit einer Ausbeute von ca. 45%.

IR-Daten: IR (KBr): ν (cm⁻¹): 421 (sw), 480 (w), 631 (sw), 692 (s), 727 (ss), 739 (m), 841 (s), 1024 (w), 1080 (m), 1137 (w), 1220 (sw), 1421 (s), 1472 (m), 1493 (m), 1506 (w), 1574 (s), 1621 (w), 3045 (w)

7.4.9 Herstellung des Oxidationsproduktes [Cu(phen)₂Cl]Cl

Ca. 0.1 g (0.05 mmol) der Komplexverbindung [Cu₆(phen)₄(S_{Ph})₄Cl₂] werden in wenig Dichlormethan gelöst und ca. 1 Stunde offen an Luft stehen gelassen. Die tief-dunkle Lösung entfärbt sich langsam und es fällt grüner Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt und erneut in Dichlormethan gelöst. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die Lösung konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹): 526 (w), 646 (w), 721 (w), 744 (w), 809 (w), 854 (w), 983 (m), 1129 (s), 1185 (m), 1238 (ss), 1310 (s), 1427 (w), 1517 (sw), 2887 (sw), 2960 (w).

7.4.10 Herstellung des Dechlorierungsproduktes [Cu(phen)₂](PF₆)

0.85 g (0.5 mmol) der Komplexverbindung [Cu₆(phen)₄(S_{Ph})₄Cl₂] werden in 10 ml DCM gelöst. Zu der Lösung wird 35 ml 0.36 g (1 mmol) Thallium(I)-hexafluorophosphat gegen und einen Tag gerührt. Der weiße Niederschlag an TlCl wird abgetrennt. Durch Gasphasendiffusion von

Diethylether in die Lösung konnte keine Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

7.4.11 Darstellung von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2](\text{Tf})_2$

0.27 g 1,10-Phenanthrolin (1.5 mmol) werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu der Lösung wird 0.56 g (1.5 mmol) Cu(II)-Triflat gegeben. Die entstandene schwarze Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Thiophenol 0.15 ml (1.5 mmol) langsam zugetropft und über Nacht gerührt. Die Lösung wird heiß filtriert und es konnten durch Diffusion von Diethylether in die Lösung grüne Kristalle erhalten werden.

IR(KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 430 (sw), 476 (sw), 516 (w), 572 (sw), 636 (s), 683 (w), 725 (m), 853 (m), 871 (w), 1030 (ss), 1153 (s), 1223 (s), 1266 (ss), 1432 (m), 1475 (w), 1522 (w), 1577 (w), 1627 (sw), 3067 (w)

7.4.12 $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ **K8**, $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_4][\text{Cu}(\text{phen})_2]$ **K9** und $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ **K10**

0.13 g (1 mmol) CuOtBu werden in 10 ml THF vorgelegt. Zu der Lösung werden 0.18 g 1,10-Phenanthrolin (1 mmol) in 15 ml THF gegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden 0.11 ml (1 mmol) *tert*-Butylthiol zu der Lösung gegeben. Es entsteht eine tief dunkelrote Lösung. Diese wird über Nacht gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird vollständig eingeeengt und der Rückstand wird in wenigen ml Dichlormethan gelöst. Durch Gasphasen-Diffusion von Hexan in die Lösung können dunkelrote Kristalle erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte zwei unterschiedliche Verbindungen $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_4][\text{Cu}(\text{phen})_2]$ feststellen, die nebeneinander kristallisieren. Bei der Resynthese konnte zudem noch die Verbindung $[\text{Cu}_7(\text{phen})_3(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ isoliert werden.

IR(KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 384 (w), 628 (w), 700 (w), 728 (ss), 766 (sw), 841 (m), 1043 (w), 1091 (w), 1135 (w), 1161 (w), 1265 (sw), 1353 (w), 1382 (sw), 1421 (m), 1442 (w), 1469 (vw), 1492 (w), 1505 (w), 1567 (w), 1583 (w), 1620 (m), 2849 (w), 2889 (w), 2909 (w), 2931 (w), 2952 (w)

7.4.13 Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ **K11**

0.27 g (1.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin werden in 15 ml THF gelöst. Zu der Lösung werden 0.20 g (1.5 mmol) CuOtBu gegeben. Die entstehende schwarze Lösung wird für 30 Minuten bei RT gerührt. Danach wird 0.18 ml (1.5 mmol) Benzylmercaptan zur Lösung hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird durch die Zugabe von 100 ml *n*-Hexan gefällt, abgetrennt und in 20 ml DCM gelöst. Für Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können durch Diffusion von Diethylether über die Gasphase erhalten werden. Es entstehen tief dunkelrote Kristalle mit einer Ausbeute von ca. 25%.

IR(KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 384 (w), 628 (w), 700 (w), 728 (vs), 766 (vw), 841 (m), 1043 (w), 1091 (w), 1135 (w), 1161 (w), 1265 (vw), 1353 (w), 1382 (vw), 1421 (m), 1442 (w), 1469 (vw), 1492 (w), 1505 (w), 1567 (w), 1583 (w), 1620 (m), 2849 (w), 2889 (w), 2909 (w), 2931 (w), 2952 (w)

7.4.14 Synthese von $[\text{Cu}_{10}(\text{phen})_3(p\text{-}t\text{Bu-SBz})_{10}]$ **K12**

0.20 g (1.5 mmol) CuOtBu werden in 15 ml THF vorgelegt. Zu der Lösung wird 0.27 g (1.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin, gelöst in 5 ml THF gegeben. Die schwarze Lösung wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird 0.20 ml (1.5 mmol) *tert*-Butyl-Benzylmercaptan zur Lösung hinzugegeben und über Nacht gerührt. Der entstandene dunkelrote Feststoff wird durch die Zugabe von 100 ml *n*-Hexan gefällt, abgetrennt und in 20 ml DCM gelöst. Braunschwarze Kristalle können durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 10%.

IR-Daten: IR (KBr: ν (cm⁻¹): 420 (sw), 511 (w), 557 (s), 631 (w), 656 (m), 688 (m), 727 (s), 771 (w), 835 (ss), 871 (m), 1018 (m), 1045 (m), 1072 (m), 1107 (s), 1136 (m), 1201 (m), 1222 (m), 1267 (m), 1361 (s), 1390 (m), 1421 (s), 1444 (m), 1461 (m), 1475 (m), 1510 (s), 1570 (w), 1585 (m), 1606 (m), 1620 (m), 1695 (m), 1899 (sw), 2864 (s), 2904 (s), 2923 (s), 2958 (ss), 3025 (w), 3049 (w), 3435 (breit, m).

Elementaranalyse

Berechnet für $\text{Cu}_{10}\text{S}_{10}\text{N}_6\text{C}_{146}\text{H}_{177}$: 2.83 % N, 59.00 % C, 6.00 % H; 10.79 % S

Gefunden: 2.76 % N, 59.09 % C, 6.37 % H; 10.21 % S

7.4.15 Synthese von *tetrahedro*-[Tetrakis{(1-Methylimidazolin-2(3*H*)-Thionato)-Kupfer(I)}]

Unter Schutzgasatmosphäre wird eine Lösung aus 5 mmol 2-Methylimidazolthiol und 1 mmol 1,10-Phenanthrolin bei 20 V und 20 mA mit einer Platinelektrode als Kathode und einem Kupferblech als Anode für 1.5 h elektrolysiert. Die schwarze Lösung wird heiß filtriert. Geeignete blassgelbe Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können durch Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 20%

7.4.16 Darstellung von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ **K13**

1.2 g *tert*-Butanthiol (1.5 ml) werden zusammen mit 50 mg Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz und 0.84 g Bipyridin in 40 ml trockenem Acetonitril gelöst. Unter Schutzgasatmosphäre wird die Lösung mit einer Platinelektrode als Kathode und einem Kupferblech als Anode unter Rühren bei 20 V und 20 mA für 2 Stunden elektrolysiert. Danach wird die dunkel-rote Lösung heiß filtriert. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse können durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung gewonnen werden. Ausbeute ca. 40 %.

Elementaranalyse:

Berechnet für $\text{Cu}_{12}\text{S}_{12}\text{N}_6\text{C}_{78}\text{H}_{132}$: 3.65 % N, 40.71 % C, 5.78 % H; 16.72 % S

Gefunden: 3.71 % N, 40.76 % C, 5.65 % H; 16.11 % S

IR-Daten: IR (ATR: ν (cm^{-1}): 621 (w), 736 (m), 767 (ss), 814 (w), 902 (w), 966 (w), 1008 (m), 1039 (w), 1057 (w), 1074 (w); 1151 (ss), 1205 (w), 1282 (w), 1311 (w), 1355 (s), 1386 (m), 1439 (s), 1454 (m), 1469 (m), 1564 (w), 1595 (m), 2852 (m), 2885 (m), 2914 (m), 2927 (m), 2948 (m), 2962 (m),

8 Anhang

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu(TMGe₃SCPh₃)Br].

Strukturkennzeichen	o2097m	
Summenformel	C ₂₆ H ₃₁ Br Cu N ₃ S	
Molmasse	561.05	
Temperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 13.8803(10) Å	α = 90°.
	b = 10.1064(7) Å	β = 98.8490(10)°.
	c = 17.7309(13) Å	γ = 90°.
Volumen	2457.7(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.516 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.619 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Kristallgröße	0.50 x 0.38 x 0.30 mm ³	
Theta-Bereich	1.74 to 27.88°.	
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 23	
Zahl der gemessenen Reflexe	5863	
Unabhängige Reflexe	5863 [R(int) = 0.0000]	
Max. and min. transmission	0.5072 and 0.3543	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	5863 / 0 / 294	
Goodness-of-fit für F ²	1.038	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0218, wR2 = 0.0566	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0577	
Restelektronendichte	0.431 und -0.246 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu(TMGe₄SCPh₃)I].

Strukturkennzeichen	o2112	
Summenformel	C ₂₆ H ₂₉ Cu I N ₃ S	
Molmasse	606.02	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 14.2781(11) Å	α = 90°.
	b = 9.5836(7) Å	β = 98.229(2)°.
	c = 18.4712(14) Å	γ = 90°.
Volumen	2501.5(3) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.609 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.210 mm ⁻¹	
F(000)	1216	
Kristallgröße	0.18 x 0.28 x 0.47 mm ³	
Theta-Bereich	1.69 to 27.88°.	
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18, -12 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	23153	
Unabhängige Reflexe	5975 [R(int) = 0.0255]	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	5975 / 0 / 291	
Goodness-of-fit für F ²	1.057	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0583	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0608	
Restelektronendichte	0.766 und -0.324 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu₃(DMEG_{et}S)₃].

Strukturkennzeichen	o2474	
Summenformel	C23 H45 Cu3 N10 S3	
Molmasse	748.49	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 9.5469(13) Å	α = 90°.
	b = 29.229(4) Å	β = 96.821(3)°.
	c = 11.5777(16) Å	γ = 90°.
Volumen	3207.9(8) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.550 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.198 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Kristallgröße	0.48 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Theta-Bereich	1.39 to 27.88°.	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -35 ≤ k ≤ 38, -15 ≤ l ≤ 15	
Zahl der gemessenen Reflexe	29867	
Unabhängige Reflexe	7662 [R(int) = 0.0891]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.8267 and 0.4185	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	7662 / 0 / 359	
Goodness-of-fit für F ²	0.827	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0674	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0830, wR2 = 0.0752	
Restelektronendichte	0.862 and -0.476 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_3]$.

Strukturkennzeichen	n1549	
Summenformel	C23 H51 Cu3 N10 S3	
Molmasse	754.54	
Temperatur	120(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Rhomboedrisch	
Raumgruppe	R3	
Gitterkonstanten	a = 11.6739(11) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.6739(11) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 21.458(4) Å	$\gamma = 120^\circ$.
Volumen	2532.5(6) Å ³	
Z	3	
Dichte (berechnet)	1.484 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.088 mm ⁻¹	
F(000)	1182	
Kristallgröße	0.42 x 0.39 x 0.36 mm ³	
Theta-Bereich	2.23 to 27.84°.	
Indexbereich	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -25<=l<=28	
Zahl der gemessenen Reflexe	7027	
Unabhängige Reflexe	2541 [R(int) = 0.0211]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.84°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.5202 and 0.4742	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	2541 / 2 / 122	
Goodness-of-fit für F ²	1.181	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0587	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0588	
Absoluter Struktur Parameter	0.046(12)	
Restelektronendichte	0.310 and -0.231 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $\{(HMe_2N_{Ph}S)_2CuCl_4\}$.

Strukturkennzeichen	o2180	
Summenformel	C16 H22 Cl4 Cu N2 S2	
Molmasse	511.82	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 9.1955(17) Å	$\alpha = 94.641(5)^\circ$.
	b = 9.8850(18) Å	$\beta = 107.016(4)^\circ$.
	c = 12.361(2) Å	$\gamma = 100.764(4)^\circ$.
Volumen	1044.4(3) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.628 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.760 mm ⁻¹	
F(000)	522	
Kristallgröße	0.20 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta-Bereich	1.74 to 27.88°.	
Indexbereich	-12<=h<=12, -12<=k<=12, -16<=l<=16	
Zahl der gemessenen Reflexe	10029	
Unabhängige Reflexe	4940 [R(int) = 0.0654]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.7540 and 0.7197	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	4940 / 0 / 226	
Goodness-of-fit für F ²	0.638	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0685	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0914, wR2 = 0.0837	
Restelektronendichte	1.053 and -0.631 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu₄(Me₂N_{Ph}S)₄].

Strukturkennzeichen	d2230	
Summenformel	C ₃₄ H ₄₃ Cu ₄ N ₅ S ₄	
Molmasse	904.13	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/m	
Gitterkonstanten	a = 12.828(14) Å	α = 90°.
	b = 23.91(3) Å	β = 134.93(4)°.
	c = 18.165(14) Å	γ = 90°.
Volumen	3944(7) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.522 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.369 mm ⁻¹	
F(000)	1848	
Kristallgröße	0.19 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta-Bereich	2.24 to 27.88°.	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -31 ≤ k ≤ 28, -23 ≤ l ≤ 23	
Zahl der gemessenen Reflexe	34360	
Unabhängige Reflexe	9400 [R(int) = 0.2000]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.9112 and 0.6617	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	9400 / 0 / 394	
Goodness-of-fit für F ²	0.642	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0728, wR ₂ = 0.1474	
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.2597, wR ₂ = 0.1913	
Extinktionskoeffizient	0.00159(17)	
Restelektronendichte	0.711 and -0.889 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu₄(SB₃)₄].

Strukturkennzeichen	o2420	
Summenformel	C ₈₄ H ₁₀₄ Cu ₄ N ₄ O ₈	
Molmasse	1696.35	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Crystal system	Monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Gitterkonstanten	a = 19.4026(13) Å	α = 90°.
	b = 24.9155(17) Å	β = 113.055(1)°.
	c = 18.5728(13) Å	γ = 90°.
Volumen	8261.4(10) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.364 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.265 mm ⁻¹	
F(000)	3552	
Kristallgröße	0.48 x 0.31 x 0.29 mm ³	
Theta-Bereich	1.52 to 27.88°.	
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 25, -32 ≤ k ≤ 32, -24 ≤ l ≤ 24	
Zahl der gemessenen Reflexe	39042	
Unabhängige Reflexe	19148 [R(int) = 0.0243]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.7106 and 0.5820	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Data / restraints / parameters	19148 / 32 / 865	
Goodness-of-fit für F ²	0.980	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0320, wR ₂ = 0.0698	
R Indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0371, wR ₂ = 0.0717	
Absoluter Strukturparameter	0.003(5)	
Restelektronendichte	0.535 and -0.256 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [Cu₆(phen)₄(SPH)₄Cl₂].

Strukturkennzeichen	o2248	
Summenformel	C75 H58 Cl8 Cu6 N8 S4	
Molmasse	1864.37	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 13.4632(12) Å	α = 82.158(2)°.
	b = 16.7991(15) Å	β = 78.636(2)°.
	c = 17.7233(16) Å	γ = 76.301(2)°.
Volumen	3801.1(6) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.629 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.088 mm ⁻¹	
F(000)	1876	
Kristallgröße	0.37 x 0.32 x 0.28 mm ³	
Theta-Bereich	1.58 to 27.88°.	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
Zahl der gemessenen Reflexe	35620	
Unabhängige Reflexe	18014 [R(int) = 0.0428]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.5925 and 0.5121	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	18014 / 18 / 920	
Goodness-of-fit für F ²	0.992	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1093	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0818, wR2 = 0.1251	
Restelektronendichte	1.054 and -0.980 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$.

Strukturkennzeichen	o2341	
Summenformel	C77.45 H62.90 Cl5.90 Cu7 N8 S4	
Molmasse	1887.83	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 12.465(3) Å	$\alpha = 81.152(5)^\circ$.
	b = 16.026(3) Å	$\beta = 86.289(5)^\circ$.
	c = 20.793(4) Å	$\gamma = 69.996(4)^\circ$.
Volumen	3856.4(13) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.626 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.255 mm ⁻¹	
F(000)	1902	
Kristallgröße	0.43 x 0.41 x 0.07 mm ³	
Theta-Bereich	1.37 to 27.88°.	
Indexbereich	-16<=h<=16, -17<=k<=21, -27<=l<=27	
Zahl der gemessenen Reflexe	36280	
Unabhängige Reflexe	18279 [R(int) = 0.1102]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.8581 and 0.4439	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	18279 / 0 / 924	
Goodness-of-fit für F ²	0.734	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1048	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.2049, wR2 = 0.1327	
Restelektronendichte	1.096 and -0.610 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *tetrahedro*-[Tetrakis{(1-methylimidazolin-2(3*H*)-thionato)-Kupfer(I)}]

Strukturkennzeichen	o2562	
Summenformel	C ₁₆ H ₂₀ Cu ₄ N ₈ S ₄	
Molmasse	706.80	
Temperatur	210(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P4(2)/n	
Gitterkonstanten	a = 10.0198(10) Å	α = 90°.
	b = 10.0198(10) Å	β = 90°.
	c = 11.654(2) Å	γ = 90°.
Volumen	1170.0(3) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.006 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.966 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Kristallgröße	0.18 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta-Bereich	2.68 to 27.87°.	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 15	
Zahl der gemessenen Reflexe	10825	
Unabhängige Reflexe	1398 [R(int) = 0.0364]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.87°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. und min. Transmission	0.5521 and 0.5354	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	1398 / 0 / 74	
Goodness-of-fit für F ²	1.055	
R Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0280, wR ₂ = 0.0666	
R Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.0724	
Restelektronendichte	0.318 and -0.206 e.Å ⁻³	

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$.

Strukturkennzeichen	w2536	
Summenformel	C78 H132 Cu12 N6 S12	
Molmasse	2301.10	
Temperatur	130(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Rhomboedrisch	
Raumgruppe	R3c	
Gitterkonstanten	a = 19.616(3) Å	$\alpha = 56.00^\circ$.
	b = 19.616(3) Å	$\beta = 56.00^\circ$.
	c = 19.616(3) Å	$\gamma = 56.00^\circ$.
Volumen	4843.0(11) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.578 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.876 mm ⁻¹	
F(000)	2364	
Kristallgröße	0.10 x 0.10 x 0.04 mm ³	
Theta-Bereich	2.08 to 27.88°.	
Indexbereich	-25<=h<=25, -25<=k<=25, -25<=l<=25	
Zahl der gemessenen Reflexe	44292	
Unabhängige Reflexe	7623 [R(int) = 0.1727]	
Vollständigkeit zu Theta = 27.88°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente	
Max. and min. transmission	0.8936 and 0.7619	
Refinement method	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²	
Reflexe / Restraints / Variable	7623 / 1 / 338	
Goodness-of-fit für F ²	0.544	
R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0650	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1082, wR2 = 0.0924	
Absoluter Strukturparameter	0.453(17)	
Restelektronendichte	0.408 and -0.393 e.Å ⁻³	

9 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Weltweite Kupfer-Minen-Produktion in tausend Tonnen von 1900-2013. Gewinnung aus abgebauten Erzen (tiefrot). Lösungsmittelextraktion und Elektrogewinnung (blassrot).^[5] 1
- Abb. 2: Potentialbereich verschiedener Redoxzentren in Elektronentransfer-Prozessen.^[14]4
- Abb. 3: Kristallstruktur von Plastocyanin aus der Pappel (PDB Kennung 1PLC^[49]) und Vergrößerung der geometrischen und elektronischen Struktur des aktiven Zentrums.^[10]7
- Abb. 4: Schematische Darstellung der Ligand p zu Cu_xy_2 -Wechselwirkungen in blauen Kupferproteinen (Plastocyanin, π -Grundzustand, A) und in normalen Kupferkomplexen bzw. grünen Kupferproteinen (Nitrit Reduktase, σ -Grundzustand, B)^[51]8
- Abb. 5: Darstellung des aktiven Zentrums des Plastocyanin-Proteins isoliert aus Spinat. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit einer Auflösung von 1.7 Å (Bindungslängen in Å, Darstellung ohne H-Atome, PDB Kennung 1AG6).^[42]9
- Abb. 6: Kristallstruktur der Galaktose-Oxidase mit 1.9 Å Auflösung isoliert aus *Dactylium dendroides* (links) und aktives Zentrum des Proteins (rechts, Bindungslängen in Å).^[59] . 10
- Abb. 7: Vorgeschlagener Mechanismus und einzelne Schritte der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden durch die Galaktose-Oxidase^[61] 11
- Abb. 8: Gleichgewicht zwischen der Deoxy- und der Oxy-Form des Hämocyanins 12
- Abb. 9: Kristallstruktur einer aktiven bakteriellen Tyrosinase aus dem *Bazillus megaterium* mit einer Auflösung von 2.0 Å (links) und aktives Zentrum des Enzyms in der Met-Form (rechts, Abstände in Å).^[32] 13
- Abb. 10: Struktur im Kristall (links, ORF378 in blau als Caddie-Protein) und aktives Zentrum der Oxy-Form der Tyrosinase (rechts).^[67,70] 14
- Abb. 11: Darstellung des (μ - η^2 : η^2 -peroxo)-Di-Kupfer-Kerns (P-Kern) und des Bis(μ -oxo)-Di-Kupfer-Kerns (O-Kern). 14
- Abb. 12: Möglicher Mechanismus (angepasst aus ^[33]) der durch Tyrosinase katalysierten Oxidation von Monophenolen (äußerer Weg) und *ortho*-Diphenolen (innerer Weg) zu *ortho*-Chinonen. Axiale Liganden am Kupfer sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. 15
- Abb. 13: Kristallstruktur der Cytochrom-c-Oxidase (links) und aktives Di-Kupfer-Zentrum der Verbindung, isoliert aus Rinderherz-Mitochondrien mit einer Auflösung von 2.8 Å (rechts, Abstände in Å).^[31] 18
- Abb. 14: UV-Vis-Spektrum (links) von Cu_A in der Cytochrom-c-Oxidase (grüne Linie), dem Cu_A -Mutant in Azurin (violette Linie) und dem natürlichen Azurin (blaue Linie) als Vergleich. EPR Spektrum (rechts) des Cu_A -Mutanten in Azurin (violette Linie) und dem Azurin (blaue Linie) als Vergleich.^[98] 20
- Abb. 15: Drei verschiedene mögliche Elektronentransfer-Wege vom Cu_A -Zentrum zum Häm a.^[41] 22
- Abb. 16: Gemischtvalenter Diamant-Kern-Kupferkomplex zur Modellierung des Cu_A -Zentrums $\{[(2\text{-tert-Butylsulfanylphenyl)amido}][\text{Cu}]_2\}^+$.^[112] 23

Abb. 17:	Sechskerniger Kupferkomplex von <i>Henkel et al.</i> $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{1+/2+/3+}$ mit drei $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Einheiten. ^[114]	24
Abb. 18:	Der Modellkomplex $[\text{Cu}_2(i\text{PrdacoS})_2]^+$ für das Cu_A -Zentrum von <i>Tolman</i> (18A) und der Modellkomplex von <i>Torelli</i> (18B).....	24
Abb. 19:	Der Modellkomplex für das Cu_A -Zentrum von <i>Duboc</i> (links) und Abbildung der Bindungslängen und Winkel ^[90] der beiden Oxidationsstufen der Verbindung (rechts)...	25
Abb. 20:	Abbildung 20: Vergleich der Absorptionsspektren (19A) des Modellkomplexes von <i>Duboc</i> (-) mit der Modellverbindung von <i>Tolman</i> (···) und des Cu_A -Zentrums aus der Cytochrom-c-Oxidase aus <i>B. subtilis</i> (·-·). EPR-Spektrum (19B) der Verbindung von <i>Duboc</i> aufgenommen in CH_2Cl_2 bei 5 K mit eingefügtem Spektrum des Cu_A -Zentrums der N_2O -Reduktase aus <i>P. stutzeri</i> . ^[90]	26
Abb. 21:	ORTEP-Zeichnungen der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle des Guanidins bei 100 K. Die Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. ^[122]	27
Abb. 22:	Stabilisierung des Guanidinium-Kations durch Resonanzstrukturen. ^[134]	28
Abb. 23:	Konkurrenz der π -Wechselwirkungen und der sterischen Repulsion innerhalb der Guanidin-Einheit. Pfeile verdeutlichen die Änderung von der optimalen Konjugation. ^[138]	28
Abb. 24:	<i>Rathke</i> Synthese.	30
Abb. 25:	Syntheseroute nach <i>Bredereck</i>	30
Abb. 26:	Synthese über Isocyaniddichloride.	31
Abb. 27:	Beispiel für einen seltene Erde Katalysator für die Synthese von Guanidinen ^[162]	31
Abb. 28:	Syntheseroute eines <i>Vilsmeier</i> -Salzes über Phosgen.....	32
Abb. 29:	Umsetzung eines <i>Vilsmeier</i> -Salzes und des Amins zum Guanidiniumchlorid.	32
Abb. 30:	Deprotonierung des Guanidiniumchlorids zum Guanidin.	32
Abb. 31:	Die Thioether- und Disulfid-Guanidin-Liganden für die Umsetzung mit Kupfersalzen. ...	35
Abb. 32:	Überblick über die erhaltenen Kupfer-Guanidin-Verbindungen.	36
Abb. 33:	$\{\text{HDMEG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3\}\text{Br}$ protoniert.....	37
Abb. 34:	Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ K1.....	38
Abb. 35:	Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{I}]$ K2.	39
Abb. 36:	: Die Probe A01 / K1 und andere Vergleichssubstanzen, die mit EXAFS charakterisiert wurden.....	41
Abb. 37:	Kupfer-K-Kanten der Kupfer(I)-Komplexe und Kupfer(II)-Salze.....	41
Abb. 38:	Theoretische UV-Vis-Spektren, jeweils im Bereich von 200 bis 400 nm mit 200 Übergängen. B3LYP/6-311G(d) links, B3LYP/def2-TZVP Mitte, TPSSh/6-311G(d) (Lösungsmittelmodell: PCM=DCM) rechts.....	44
Abb. 39:	UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ K1 in DCM bei Raumtemperatur in verschiedenen Konzentrationen.....	45
Abb. 40:	Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{SCPh}_3)\text{Br}]$ K1 in DCM normiert gegen Fc/Fc^+ im Potentialbereich von -1.7 bis 1.5 V bei Raumtemperatur.	46

Abb. 41:	Darstellung der Struktur im Kristall des dreikernigen Komplexes $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3. ...	47
Abb. 42:	Äquatoriale und axiale Darstellung von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3.	48
Abb. 43:	Vergleichbare dreikernige Komplexe von <i>Henkel et al</i> ($[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$, links) ^[114] und von <i>van Koten et al</i> (rechts, ORTEP-Darstellung) ^[169]	49
Abb. 44:	Vergleich der beiden dreikernigen Kupferkomplexe mit ausgewählten Bindungslängen von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3 (links) und $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$ (rechts). Darstellung ohne H-Atome.	50
Abb. 45:	DFT-Struktur von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ in der Syn-Form (links, real) und der Anti-Form (rechts, artifiziell). TPSSh/def2-TZVP.	52
Abb. 46:	Auswahl besetzter Grenzorbitale der dreikernigen Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ (real) in der Syn-Form. TPSSh/def2-TZVP. Isovalue 0.035 e ⁻ /au ³ . Links HOMO, in der Mitte HOMO-2 und rechts HOMO-5.	53
Abb. 47:	Berechnete Syn-Anordnung von $[\text{Cu}_3(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_3]$. TPSSh/def2-TZVP, artifiziell.	54
Abb. 48:	Berechnetes UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$. B3LYP/ def2-TZVP (links) und B3LYP-6-331G(d) (rechts) mit jeweils 250 berechneten Übergängen.	55
Abb. 49:	Berechnetes UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$. TPSSh/def2-TZVP. 250 Übergänge. Mit Lösungsmittelmodell PCM=DCM.	55
Abb. 50:	UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3 in Dichlormethan bei Raumtemperatur in verschiedenen Konzentrationen.	56
Abb. 51:	Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ K4.	57
Abb. 52:	Cu-S-Br-Gerüste von K4 in verschiedenen Ansichten.	58
Abb. 53:	Darstellung des 11-kernigen Komplexes K4 mit eingezeichneten farbigen Ebenen.	60
Abb. 54:	DFT optimierte Strukturen von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ (BP86/def2-TZVP links, TPSSh/def2-TZVP Mitte, TPSSh/6-311G(d) rechts).	61
Abb. 55:	Berechnetes UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ K4. B3LYP/def2-svp, 500 Übergänge.	62
Abb. 56:	Kristallstruktur der Kupfer(I)-Thiolat-Cluster P1 und P2 von <i>Parish et al.</i> (links und Mitte) ^[172] und der mit Ferrocen-basierten Diphosphan-Liganden stabilisierte Kupfer(I)-Cluster C1 von <i>Corrigan et al.</i> (rechts, Ph-Gruppen und H-Atome der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet) ^[176]	64
Abb. 57:	Fit (Cu-S-Gerüst) der drei Kupferatome von $[\text{Cu}_3(\text{DMEG}_{\text{et}}\text{S})_3]$ K3 mit den entsprechenden Kupferatomen von $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ K4. Volle Kugeln entsprechen K4 und gestreifeten Kugeln K3.	66
Abb. 58:	Vermutlicher Entstehungsweg des 11-kerniges Cluster-Komplexes $[\text{Cu}_{11}(\text{TMG}_{\text{et}}\text{S})_6\text{Br}_5]$ K4 aus zwei Molekülen des $[\text{Cu}_3\text{S}_3]$ -Komplexes und überschüssigem Kupferbromid.	67
Abb. 59:	Darstellung der Struktur im Kristall von $\{(\text{HMe}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_2\text{CuCl}_4\}$	68
Abb. 60:	Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$ K5.	69
Abb. 61:	UV-Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_4(\text{Me}_2\text{N}_{\text{Ph}}\text{S})_4]$ K5 in Dichlormethan bei Raumtemperatur und verschiedenen Konzentrationen.	70

Abb. 62:	Cyclovoltammogramm normiert gegen Fc/Fc ⁺ von [Cu ₄ (Me ₂ N _{Ph} S) ₄] K5 in Dichlormethan bei Raumtemperatur im Potentialbereich von -1.7 bis 1.5 V.....	71
Abb. 63:	Synthese des Pyrrol-Liganden.....	72
Abb. 64:	Darstellung der Struktur im Kristall von 1,2-bis(2-(2,5-Dimethyl-1H-Pyrrol-1-yl)Phenyl)-Disulfid.	73
Abb. 65:	Der mononukleare und der dinukleare Nickel-Komplex mit Schiff'scher-Base-Funktion. ^[180]	74
Abb. 66:	DFT-Struktur mit gemischtvalenten Zustand mit Schiff-Base-Ligand und <i>tert</i> -Butyl-Thioether-Gruppe. TPSSh/6-31+G(d).....	74
Abb. 67:	Drei verschiedene synthetisierte Disulfide mit Schiff-Base-Funktion.	75
Abb. 68:	Der 4-kernige Cu(I)-Schiff-Base-Komplex [Cu ₄ (SB3) ₄] K6.....	76
Abb. 69:	Cu-S-Gerüst des vierkernigen Schiff-Base-Komplexes K6. Links mit eingezeichneten Bindungslängen. Rechts in einer alternativen Darstellung.....	77
Abb. 70:	UV-Vis-Spektrum von K6 in Dichlormethan mit verschiedenen Konzentrationen.....	78
Abb. 71:	Synthese des dinuklearen Kupferkomplexes nach <i>Kumar</i> und <i>Tuck</i> . ^[187]	79
Abb. 72:	Synthese des dinuklearen Kupferkomplexes nach <i>Kaim</i> . ^[188,189]	79
Abb. 73:	Methode nach <i>Hartwig et al.</i> ^[191]	80
Abb. 74:	Auswahl verschiedener aromatischer und aliphatischer Thiole die verwendet wurden. 81	
Abb. 75:	Der hexanukleare Cu-Komplex [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] K7.	82
Abb. 76:	Das hetero-adamantanartige Gerüst von [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] in zwei verschiedenen Ansichten mit Vergleich zu reinen Kohlenstoff-Adamanten in der Mitte.....	83
Abb. 77:	Das Gerüst der Verbindung [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] mit eingegrautem Oktaeder aus Cu-Atomen.	84
Abb. 78:	Darstellung der DFT-optimierten Struktur des hexanuklearen Komplexes. TPSSh/def2-TZVP.	86
Abb. 79:	Berechnetes UV-Vis-Spektrum der Verbindung [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] K7. B3LYP/def2-SVP, 800 Übergänge, links; B3LYP/6-31G(d), 500 Übergänge, rechts.	87
Abb. 80:	Berechnetes UV-Vis-Spektrum von K7 mit TPSSh/def2-SVP und 1000 Übergängen.	88
Abb. 81:	Experimentelles UV-Vis-Spektrum mit verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 300 bis 1100 nm in Dichlormethan bei Raumtemperatur.....	89
Abb. 82:	Cyclovoltammogramm von [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] K7 in DCM bei Raumtemperatur.	90
Abb. 83:	Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und CuCl in Dichlormethan.	91
Abb. 84:	Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(II)-Triflat in Acetonitril.	91
Abb. 85:	Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Thiophenol und Cu(II)-Acetat in Dichlormethan	92
Abb. 86:	Der mononukleare Komplex [Cu(phen) ₂ Cl]Cl.	92
Abb. 87:	Die Struktur von [Cu(phen) ₂]PF ₆ im Kristall. ^[203]	93
Abb. 88:	Die Struktur der Verbindung [Cu ₆ (phen) ₄ (StBu) ₄ Cl ₂] K8 im Kristall.	94

Abb. 89:	Das Grundgerüst von $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ in zwei verschiedenen Ansichten.	95
Abb. 90:	Optimierte DFT-Struktur mit TPSSH/def2-TZVP des Gerüsts aus K8.	96
Abb. 91:	Darstellung des nicht vollständig verfeinerten heptanuklearen Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ ohne Wasserstoffatome.....	97
Abb. 92:	Darstellung des heptanuklearen Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ mit grau eingezeichnetem Oktaeder, das durch sechs Cu-Atome gebildet wird.....	98
Abb. 93:	Darstellung des heptanuklearen Komplexanions $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{StBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$ in der Draufsicht (links) und eingezeichnete Ebenen (Cu-Ebenen rot, Chlor-Ebene blau) mit Abständen der Ebenen zueinander.	98
Abb. 94:	UV-Vis-Spektrum von K8 und K9 in Dichlormethan bei Raumtemperatur und verschiedenen Konzentrationen.....	101
Abb. 95:	Berechnete UV-Vis-Spektren der Verbindung $[\text{Cu}_6(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_2]$ K8. B3LYP/def2-SVP, 750 Übergänge, links; B3LYP/6-31G(d), 550 Übergänge, rechts.	102
Abb. 96:	Berechnete UV-Vis-Spektren vom Anion $[\text{Cu}_3(\text{phen})_3(\text{tBu})_4(\text{CuCl})_4]^-$. Links B3LYP/def2-SVP mit 750 berechneten Übergängen. Rechts B3LYP/6-31G(d) mit 450 Übergängen.	102
Abb. 97:	Cyclovoltammogramm von K8 und K9 in Dichlormethan bei Raumtemperatur.....	103
Abb. 98:	Darstellung der Gerüst-Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_7(\text{phen})_4(\text{StBu})_4\text{Cl}_3]$ K10.	104
Abb. 99:	Darstellung des Gerüsts von K10 in analoger Ansicht zu K9.....	105
Abb. 100:	Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11.	106
Abb. 101:	Darstellung der Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11. Grau eingefärbt ist das trigonale Prisma, gebildet durch sechs Kupferatome. Rechts alternative Darstellung mit Blick auf die $\{\text{CuN}_2\}_3$ -Ebene.	107
Abb. 102:	Alternative Darstellung von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11 (Bindungslängen in Å).....	108
Abb. 103:	Darstellung des unterschiedlichen π -Stackings der aromatischen Ringe mit farblich markierten Ebenen inklusive Abstände der Zentroide zueinander.	109
Abb. 104:	Das Gerüst der Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ mit eingezeichneten Ebenen (grau) durch die Dreiecksflächen des trigonalen Prismas.	110
Abb. 105:	Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_4(\text{phen})_4(\text{SBz})_4(\text{CuCl})_3]$ K11 in Dichlormethan im Potentialbereich von -1.5 bis 1.5 V gegen Fc/Fc^+	111
Abb. 106:	UV-Vis-Spektrum von K10 in Dichlormethan bei Raumtemperatur und verschiedenen Konzentrationen.	112
Abb. 107:	Darstellung der Struktur im Kristall von $[\text{Cu}_{10}(p\text{-tBu-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ K12. (Abbildung ohne H-Atome)	113
Abb. 108:	Darstellung des Cu-S-N-Gerüsts von K12 mit Abständen der Cu-Ebenen bzw. Abstände zu dieser Ebenen (oben) und Abstände der S-Ebenen zueinander bzw. Abstand zu dieser Ebene (unten).	115
Abb. 109:	Darstellung des Cu-S-N-Gerüsts von K12 (links) mit Ausschnitt in anderer Perspektive (Mitte) und Vergleich mit einem Ausschnitts der Wurtzit-Struktur (ZnS, rechts).....	116
Abb. 110:	Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_{10}(p\text{-tBu-SBz})_{10}(\text{phen})_3]$ K12 in DCM bei Raumtemperatur.	117

Abb. 111:	Der Literaturkomplex $[\text{Cu}_7(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$ mit Darstellung des Grundgerüsts von <i>Fenske et al.</i> ^[196]	118
Abb. 112:	Vergleich der fünf Cu-S-N-Cl-Gerüste der erhaltenen Kristallstrukturen. Links oben K7, rechts oben K8, Mitte links das Komplexanion aus K9, Mitte rechts K10 und unten die Verbindung K11.	119
Abb. 113:	Darstellung der Verwandtschaft der beiden siebenkernigen Verbindungen K10 (links) und K9 (rechts).....	120
Abb. 114:	Darstellung der Verwandtschaft der beiden siebenkernigen Verbindungen K10 (links) und K11 (rechts).....	120
Abb. 115:	Der hexanukleare Komplex $[\text{Cu}_4(\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S}_{\text{et}}\text{S})_4(\text{CuCl})_2]\text{B1}$ von <i>M. Bernard</i> aus dem AK <i>Henkel</i> in der Komplettansicht, einer Darstellung des Liganden (Mitte) und der Ansicht des Gerüsts. ^[207]	121
Abb. 116:	Komplexanionen von <i>Sarkar et al.</i> $[\text{NEt}_4]_4[\text{Cu}_6(\text{SPH})_4\text{Br}_6]$ links und $[\text{NEt}_4]_4[\text{Cu}_6(\text{SPH})_4\text{Cl}_6]$ rechts. ^[208]	122
Abb. 117:	Die Literaturkomplexe $(\text{NMe}_4)_5[\text{MoS}_4(\text{CuCl})_6\text{Cl}_3]$ ^[210,211] (links) und $\{[(\text{bme}^*\text{daco})\text{Cu}]_2(\mu\text{-CuCl})_4\}$ ^[212] (rechts).....	123
Abb. 118:	Elektrodenreaktionen für ein Thiol und ein Disulfid.....	126
Abb. 119:	Experimenteller Aufbau der elektrochemischen Umsetzung verschiedener Verbindungen.	127
Abb. 120:	Der 4-kernige Komplex <i>tetrahedro</i> -[Tetrakis{(1-methylimidazolin-2(3 <i>H</i>)-thionato)-Kupfer(I)}] ^[221]	128
Abb. 121:	Darstellung der Struktur im Kristall der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13.	128
Abb. 122:	Das Komplexanion $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ aus $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$	129
Abb. 123:	Struktur im Kristall (ohne H-Atome) von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Et}_4\text{N}]$ R1 als Vergleich aus der Literatur. ^[222,224,225]	130
Abb. 124:	Orthogonaler Fit beider Anionen. Literaturverbindung R1 (volle Kugeln). Die Atome des Anions aus $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ sind als weiß gestreifte Kugeln dargestellt. Zudem sind die dessen Bindungen schwarz hervorgehoben.	130
Abb. 125:	Darstellung der Struktur im Kristall des Komplexkations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. Grau eingefärbt ist das verzerrte trigonale Prisma, das durch die Schwefelatome gebildet wird. Die schwarzen Linien verdeutlichen die Kanten dieses Prismas.	134
Abb. 126:	Darstellung der Sesselkonformation des Komplexkations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$	135
Abb. 127:	Darstellung des Komplexkations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ in der Draufsicht durch die Dreiecksflächen des durch die Schwefelatome gebildeten verzerrten trigonalen Prismas (grau). Die Verdrehung der Dreiecksflächen ist angedeutet durch schwarze Linien.	137
Abb. 128:	Vergleich Struktur im Kristall der Cu-S-Zentren des Kations (links) und des Anions (rechts) der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ in der Ansicht entlang der C_3 -Symmetrieachse.	137

- Abb. 129: Orthogonaler Fit des Cu-N-S-Gerüsts des Komplexkations und Anions der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13. Weiß gestreifte Kugeln entsprechen dem Anion und volle dem Kation des Komplexes. 138
- Abb. 130: Das Anion der Literaturverbindung $[\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Cu}_5(\text{phen})_2\{1,2\text{-S}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}_3]^{[240]}$.. 139
- Abb. 131: Das UV-Vis-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13 bei verschiedenen Konzentrationen in Dichlormethan bei Raumtemperatur. 140
- Abb. 132: DFT-optimierte Struktur des Kations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ mit dem Hybrid-Funktional TPSSh und dem *triple-zeta*-Basissatz 6-311G(d). 141
- Abb. 133: Berechnetes UV-Vis-Spektrum des Anions $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6]^-$ in Dichlormethan. 150 Übergänge, B3LYP-def2-TZVP. 143
- Abb. 134: Berechnetes UV-Vis Spektrums des Kations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. 350 Übergänge B3LYP/6-311gd. 144
- Abb. 135: Grenzorbitschema inklusive Übergänge des Kations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Isovalue 0.03 e⁻/au³, B3LYP/6-311gd. 145
- Abb. 136: Darstellung des Überganges bei 580 nm vom Grundzustand in den 5. angeregten Zustand und Übereinanderlegung der HONTOs (0, -1, -2, links) mit dem Übergang zu den LUNTOs (0, +1, +2, rechts). Isovalue 0.03 e⁻/au³. B3LYP/6-311gd. 146
- Abb. 137: Darstellung des Übergangs bei 420 nm vom Grundzustand in den 35. angeregten Zustand und Übereinanderlegung der HONTOs (0, -1, -2, links) mit dem Übergang zu den LUNTOs (0, +1, +2, rechts). Isovalue 0.03 e⁻/au³. B3LYP/6-311gd. 147
- Abb. 138: Electron Density Difference Map (EDDM) des Kations $[\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]^+$ zwischen dem Grundzustand und dem 5. angeregten Zustand (580 nm). B3LYP/6-311gd, Density=0.005 e⁻/au³. Abbildung generiert mit *Multifn*. Türkis entspricht einer Abnahme der Elektronendichte und lila einer Zunahme. 147
- Abb. 139: Cyclovoltammogramm von $[\text{Cu}_5(\text{StBu})_6][\text{Cu}_7(\text{StBu})_6(\text{bipy})_3]$ K13 in DCM bei Raumtemperatur gegen Fc/Fc⁺. 148

10 Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Metallatome und ihre biologische Bedeutung	3
Tab. 2:	Überblick über Kupferproteine und deren Funktion und ihr Vorkommen.....	6
Tab. 3:	Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel des protonierten Liganden {HDMGEG _{et} SCPh ₃ }Br.	38
Tab. 4:	Ausgesuchte Strukturdaten der mononuklearen Kupfer(I)-Komplexe im Vergleich.	41
Tab. 5:	Auswertung des EXAFS-Spektrums der verschiedenen Kupfer(I)-Komplexe und Cu(II)-Salze als Referenz.	43
Tab. 6:	Vergleich der Bindungsparameter von K1 aus dem Kristall, der EXAFS-Messungen und theoretischen Berechnungen.....	44
Tab. 7:	Ausgewählte gemittelte Abstände und Winkel von [Cu ₃ (DMEG _{et} S) ₃] und [Cu ₃ (TMG _{et} S) ₃]...49	
Tab. 8:	Vergleich ausgewählter Basissätze und Funktionale mit den Daten der Einkristall- Röntgenstrukturanalyse von [Cu ₃ (DMEG _{et} S) ₃] K3 (Syn-Form).	52
Tab. 9:	Vergleich ausgewählter Basissätze und Funktionale des berechneten aliphatischen Ligan- den (DMEG) mit den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [Cu ₃ (TMG _{Ph} S) ₃] Kri- stall K3 (Anti-Form).....	52
Tab. 10:	Berechnete Energien des relaxierten Grundzustandes von [Cu ₃ (DMEG _{et} S) ₃]. TPSSH/def2- TZVP.....	53
Tab. 11:	Berechnete Energien des relaxierten Grundzustandes von [Cu ₃ (TMG _{Ph} S) ₃]. TPSSH/def2- TZVP.....	55
Tab. 12:	Ausgesuchte Abstände und Winkel von [Cu ₁₁ (TMG _{et} S) ₆ Br ₅] K4.....	62
Tab. 13:	Vergleich der Bindungsparameter des mononuklearen Komplexes [Cu(TMG _{et} SCPh ₃)Br]mit dem trinuklearen Komplex [Cu ₃ (DMEG _{et} S) ₃] und dem undekanuklearen Komplex [Cu ₁₁ (TMG _{et} S) ₆ Br ₅]. Werte ohne Fehlerangaben sind Mittelwerte.....	66
Tab. 14:	Ausgesuchte gemittelte Abstände und Winkel der Struktur im Kristall von [Cu ₄ (Me ₂ N _{Ph} S) ₄] K5.	71
Tab. 15:	Ausgewählte gemittelte Abstände und Winkel des vierkernigen Schiff-Base-Komplexes K6.	79
Tab. 16:	Ausgesuchte gemittelte Bindungsabstände und Winkel von [Cu ₆ (phen) ₄ (SPh) ₄ Cl ₂] K7.....	85
Tab. 17:	Ausgesuchte Längen und Winkel der DFT-optimierten Strukturen im Vergleich zur Kristal- lstruktur.	87
Tab. 18:	Ausgesuchte gemittelte Abstände und Winkel von [Cu ₆ (phen) ₄ (StBu) ₄ Cl ₂] im Kristall und DFT optimierte Struktur. Werte in Klammern zeigen einzelne Ausreißer. Durch / getrennte Werte deuten auf zwei unterschiedliche Abstandspaare hin.	96
Tab. 19:	Ausgesuchte mittlere Abstände und Winkel von [Cu ₃ (phen) ₃ (StBu) ₄ (CuCl) ₄]. Diese Werte entstammen einer vorläufigen aber vollständig definierten Einkristall-Röntgenstrukturana- lyse.	100
Tab. 20:	Ausgesuchte Abstände und Winkel von K10.	105
Tab. 21:	Ausgesuchte gemittelte Abstände und Winkel von [Cu ₄ (phen) ₄ (SBz) ₄ (CuCl) ₃].	109
Tab. 22:	Abstand der Cu-Atome zur gegenüberliegenden Ebene des trigonalen Prismas in Å.....	110
Tab. 23:	Bindungsparameter der Verbindung [Cu ₁₀ (<i>p</i> -tBu-SBz) ₁₀ (phen) ₃] K12.....	115
Tab. 24:	Vergleich ausgesuchter Bindungslängen und -Winkel von K6 mit Literaturverbindungen.	123
Tab. 25:	Vergleich ausgesuchter gemittelter Abstände und Winkel des Anions der Verbindungen [Cu ₅ (StBu) ₆][Cu ₇ (StBu) ₆ (bipy) ₃] und der Verbindung aus der Literatur.....	131

Tab. 26:	S-Cu _{trig} -Cu _{trig} -S-Drehwinkel (Torsionswinkel) verschiedener Beispiele aus der Literatur im Vergleich zu [Cu ₅ (StBu) ₆][Cu ₇ (StBu) ₆ (bipy) ₃] K13. Die Werte in Klammern entsprechen dem zweiten Isomer in der Kristallstruktur.	132
Tab. 27:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexkations und -anions der Verbindung [Cu ₅ (StBu) ₆][Cu ₇ (StBu) ₆ (bipy) ₃] K13 im Vergleich.	136
Tab. 28:	Vergleich der Kristallstruktur und der DFT-optimierten Struktur des Kations [Cu ₇ (StBu) ₆ (bipy) ₃] ⁺ . Hybrid-Funktional TPSSh und Basissatz 6-311G(d).	142

11 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, New York, **2004**.
- [3] M. Radivojević, T. Rehren, E. Pernicka, D. Šljivar, M. Brauns, D. Borić, *Journal of Archaeological Science* **2010**, *37*, 2775–2787.
- [4] B. W. Roberts, C. P. Thornton, V. C. Pigott, *Antiquity* **2009**, *83*, 1012–1022.
- [5] ICSG - International Copper Study Group, "ICSG Factbook 2014", can be found under <http://www.icsg.org/index.php/press-releases/finish/170-publications-press-releases/1997-icsg-factbook>, **2015**.
- [6] S. J. Lippard, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 504–507.
- [7] Editorial, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 143.
- [8] A. Hartwig, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 224–231.
- [9] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T. N. Bhat, H. Weissig, I. N. Shindyalov, P. E. Bourne, www.rcsb.org, *Nucleic Acids Research* **2000**, *28*, 235–242.
- [10] E. I. Solomon, R. K. Szilagy, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419–458.
- [11] M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, *33*, 334–341.
- [12] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [13] J. Crossgrove, W. Zheng, *NMR in biomedicine* **2004**, *17*, 544–553.
- [14] J. Liu, S. Chakraborty, P. Hosseinzadeh, Y. Yu, S. Tian, I. Petrik, A. Bhagi, Y. Lu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4366–4469.
- [15] M. F. Molinas, L. Benavides, M. A. Castro, D. H. Murgida, *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)* **2015**, *105*, 25–33.
- [16] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314.
- [17] W. Kaim, B. Schwedersky, *Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [18] I. S. MacPherson, M. E. P. Murphy, *Cell. Mol. Life Sci.* **2007**, *64*, 2887–2899.
- [19] R. J. P. Williams, Fraústo da Silva, J. J. R., *The natural selection of the chemical elements. The environment and life's chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1997**.
- [20] a) A. Fish, T. Danieli, I. Ohad, R. Nechushtai, O. Livnah, *J. Mol. Biol.* **2005**, *350*, 599–608; b) B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769–788.
- [21] G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 801–824.
- [22] R. B. King (Ed.) *Encyclopedia of inorganic chemistry*, Wiley, Chichester, **2005**.
- [23] E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8012–8025.
- [24] R. G. Hadt, N. Sun, N. M. Marshall, K. O. Hodgson, B. Hedman, Y. Lu, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16701–16716.
- [25] E. I. Solomon, P. Chen, M. Metz, S.-K. Lee, A. E. Palmer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4702–4724.
- [26] A. J. Baron, C. Stevens, C. Wilmot, K. D. Seneviratne, V. Blakeley, D. M. Dooley, S. E. Phillips, P. F. Knowles, M. J. McPherson, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 25095–25105.
- [27] S. J. Firbank, M. S. Rogers, C. M. Wilmot, D. M. Dooley, M. A. Halcrow, P. F. Knowles, M. J. McPherson, S. E. Phillips, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 12932–12937.
- [28] G. Henkel, A. Müller, S. Weißgräber, H.-F. Nolting, G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1615–1619.

- [29] S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, 376, 660–669.
- [30] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237.
- [31] T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, 269, 1069–1074.
- [32] M. Sendovski, M. Kanteev, V. S. Ben-Yosef, N. Adir, A. Fishman, *J. Mol. Biol.* **2011**, 405, 227–237.
- [33] M. Rolff, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczec, *Chem Soc Rev* **2011**, 40, 4077–4098.
- [34] B. E. Ramirez, B. G. Malmstrom, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1995**, 92, 11949–11951.
- [35] F. Yu, V. M. Cangelosi, M. L. Zastrow, M. Tegoni, J. S. Plegaria, A. G. Tebo, C. S. Mocny, L. Ruckthong, H. Qayyum, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 3495–3578.
- [36] K. Paraskevopoulos, M. Sundararajan, R. Surendran, M. A. Hough, R. R. Eady, I. H. Hillier, S. S. Hasnain, *Dalton Trans* **2006**, 3067–3076.
- [37] Y. Lu, S. M. Berry, T. D. Pfister, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3047–3080.
- [38] a) Parsons, M. A. Convery, C. M. Wilmot, K. D. Yadav, V. Blakeley, A. S. Corner, S. E. Phillips, M. J. McPherson, P. F. Knowles, *Structure* **1995**, 3, 1171–1184; b) P. Milani, S. Gagliardi, E. Cova, C. Cereda, *Neurol Res Int* **2011**, 2011, 458427–458436; c) C. Buchman, P. Skroch, J. Welch, S. Fogel, M. Karin, *Mol. Cell. Biol.* **1989**, 9, 4091–4095.
- [39] P. J. Hart, A. M. Nersissian, R. G. Herrmann, R. M. Nalbandyan, J. S. Valentine, D. Eisenberg, *Protein Sci.* **1996**, 5, 2175–2183.
- [40] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084–1090.
- [41] E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 3659–3853.
- [42] Y. Xue, M. Okvist, O. Hansson, S. Young, *Protein Sci.* **1998**, 7, 2099–2105.
- [43] H. B. Gray, B. G. Malmström, R. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, 5, 551–559.
- [44] Z. W. Chen, M. J. Barber, W. S. McIntire, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **1998**, 54, 253–268.
- [45] A. Romero, H. Nar, R. Huber, A. Messerschmidt, A. P. Kalverda, G. W. Canters, R. Durley, F. S. Mathews, *J. Mol. Biol.* **1994**, 236, 1196–1211.
- [46] Y. Fukuda, T. Inoue, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6532–6535.
- [47] M. Sundararajan, I. H. Hillier, N. A. Burton, *J Phys Chem B* **2007**, 111, 5511–5517.
- [48] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, Ramshaw, J. A. M., M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, 272, 319–324.
- [49] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1992**, 48, 790–811.
- [50] K. M. Clark, Y. Yu, N. M. Marshall, N. A. Sieracki, M. J. Nilges, N. J. Blackburn, van der Donk, Wilfred A, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10093–10101.
- [51] S. Ghosh, X. Xie, A. Dey, Y. Sun, C. P. Scholes, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, 106, 4969–4974.
- [52] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2817–2844.
- [53] E. I. Solomon, R. G. Hadt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 774–789.
- [54] C. M. Bruns, P. A. Karplus, *J. Mol. Biol.* **1995**, 247, 125–145.
- [55] U. Ryde, M. H. M. Olsson, B. O. Roos, A. C. Borin, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 105, 452–462.

- [56] T. J. Mizoguchi, A. J. Di Bilio, H. B. Gray, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10076–10078.
- [57] a) S. M. Berry, M. Ralle, D. W. Low, N. J. Blackburn, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8760–8768; b) 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*, 15608–15617.
- [58] a) N. M. Marshall, D. K. Garner, T. D. Wilson, Y.-G. Gao, H. Robinson, M. J. Nilges, Y. Lu, *Nature* **2009**, *462*, 113–116; b) D. Si, H. Li, *J Phys Chem A* **2009**, *113*, 12979–12987.
- [59] N. Ito, S. E. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87–90.
- [60] R. Paukner, P. Staudigl, W. Choosri, D. Haltrich, C. Leitner, *Protein expression and purification* **2015**, *108*, 73–79.
- [61] F. Wendt, M. Rolff, W. Thimm, C. Näther, F. Tuzcek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2502–2509.
- [62] S. Itoh, M. Taki, S. Fukuzumi, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 3–20.
- [63] D. Rokhsana, A. E. Howells, D. M. Dooley, R. K. Szilagyi, *Inorg Chem* **2012**, *51*, 3513–3524.
- [64] M. M. Whittaker, J. W. Whittaker, *J. Biol. Chem.* **2003**, *278*, 22090–22101.
- [65] M. Metz, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4938–4950.
- [66] J. Schottenheim, C. Gernert, B. Herzigkeit, J. Krahmer, F. Tuzcek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 3501–3511.
- [67] Y. Matoba, T. Kumagai, A. Yamamoto, H. Yoshitsu, M. Sugiyama, *J. Biol. Chem.* **2006**, *281*, 8981–8990.
- [68] M. Brenner, V. J. Hearing, *Photochemistry and photobiology* **2008**, *84*, 539–549.
- [69] M. Goldfeder, M. Kanteev, S. Isaschar-Ovdat, N. Adir, A. Fishman, *Nat Commun* **2014**, *5*, 4505–4509.
- [70] T. Inoue, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16890–16897.
- [71] A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 403–405.
- [72] A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, Stack, T. Daniel P., S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5508–5512.
- [73] P. L. Holland, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 855–869.
- [74] C. Wilfer, P. Liebhäuser, H. Erdmann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 494–502.
- [75] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, Stack, T. Daniel P., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154–1169.
- [76] V. Mahadevan, M. J. Henson, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10249–10250.
- [77] J. N. Hamann, M. Rolff, F. Tuzcek, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 3251–3258.
- [78] M. Réglie, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1752–1755.
- [79] a) L. Casella, M. Gullotti, R. Radaelli, P. Di Gennaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1611; b) S. Palavicini, A. Granata, E. Monzani, L. Casella, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18031–18036.
- [80] J. N. Hamann, F. Tuzcek, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2298–2300.
- [81] J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541–2562.
- [82] T. Rasmussen, B. C. Berks, J. N. Butt, A. J. Thomson, *Biochem. J.* **2002**, *364*, 807–815.
- [83] S. Dell'Acqua, S. R. Pauleta, I. Moura, J. J. G. Moura, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2011**, *16*, 183–194.

- [84] a) K. M. Lancaster, S. DeBeer George, K. Yokoyama, J. H. Richards, H. B. Gray, *Nat Chem* **2009**, *1*, 711–715; b) K. M. Lancaster, M.-E. Zaballa, S. Sproules, M. Sundararajan, S. DeBeer, J. H. Richards, A. J. Vila, F. Neese, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8241–8253.
- [85] J. Koepke, E. Olkhova, H. Angerer, H. Müller, G. Peng, H. Michel, *Biochim. Biophys. Acta* **2009**, *1787*, 635–645.
- [86] V. Sharma, G. Enkavi, I. Vattulainen, T. Róg, M. Wikström, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**, *112*, 2040–2045.
- [87] S. Yoshikawa, A. Shimada, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1936–1989.
- [88] P. M. Kroneck, W. A. Antholine, J. Riester, W. G. Zumft, *FEBS Letters* **1988**, *242*, 70–74.
- [89] N. J. Blackburn, M. E. Barr, W. H. Woodruff, J. van der Oost, S. de Vries, *Biochemistry* **1994**, *33*, 10401–10407.
- [90] M. Gennari, J. Pécaut, S. DeBeer, F. Neese, M.-N. Collomb, C. Duboc, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5780–5784.
- [91] C. Immoos, M. G. Hill, D. Sanders, J. A. Fee, C. E. Slutter, J. H. Richards, H. B. Gray, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 529–531.
- [92] S. I. Gorelsky, X. Xie, Y. Chen, J. A. Fee, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16452–16453.
- [93] H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *89*, L11-L13.
- [94] H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 847–849.
- [95] C. R. Andrew, P. Lappalainen, M. Saraste, M. T. Hay, Y. Lu, C. Dennison, G. W. Canters, J. A. Fee, N. Nakamura, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10759–10760.
- [96] E. I. Solomon, X. Xie, A. Dey, *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 623–638.
- [97] M. H. M. Olsson, U. Ryde, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7866–7876.
- [98] M. G. Savelieff, Y. Lu, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 461–483.
- [99] a) P. Lappalainen, R. Aasa, B. G. Malmström, M. Saraste, *J. Biol. Chem.* **1993**, *268*, 26416–26421; b) P. A. Williams, N. J. Blackburn, D. Sanders, H. Bellamy, E. A. Stura, J. A. Fee, D. E. McRee, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 509–516; c) C. E. Slutter, D. Sanders, P. Wittung, B. G. Malmström, R. Aasa, J. H. Richards, H. B. Gray, J. A. Fee, *Biochemistry* **1996**, *35*, 3387–3395.
- [100] a) J. van der Oost, P. Lappalainen, A. Musacchio, A. Warne, L. Lemieux, J. Rumbley, R. B. Gennis, R. Aasa, T. Pascher, B. G. Malmström, *EMBO J.* **1992**, *11*, 3209–3217; b) M. Hay, J. H. Richards, Y. Lu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 461–464; c) M. T. Hay, M. C. Ang, D. R. Gamelin, E. I. Solomon, W. E. Antholine, M. Ralle, N. J. Blackburn, P. D. Massey, X. Wang, A. H. Kwon, Y. Lu, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 191–198.
- [101] D. R. Gamelin, D. W. Randall, M. T. Hay, R. P. Houser, T. C. Mulder, G. W. Canters, S. de Vries, W. B. Tolman, Y. Lu, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5246–5263.
- [102] F. Neese, W. G. Zumft, W. E. Antholine, P. M. H. Kroneck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8692–8699.
- [103] a) P. M. Kroneck, W. E. Antholine, D. H. Kastrau, G. Buse, G. C. Steffens, W. G. Zumft, *FEBS Letters* **1990**, *268*, 274–276; b) W. E. Antholine, D. H. W. KASTRAU, G. C. M. Steffens, G. Buse, W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, *Eur J Biochem* **1992**, *209*, 875–881; c) W. Froncisz, C. P. Scholes, J. S. Hyde, Y. H. Wei, T. E. King, R. W. Shaw, H. Beiner, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 7482–7484; d) J. A. Fee, D. Sanders, C. E. Slutter, P. E. Doan,

- R. Aasa, M. Karpefors, T. Vänngård, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1995**, *212*, 77–83.
- [104] a) A. Pomowski, W. G. Zumft, Kroneck, Peter M H, O. Einsle, *Nature* **2011**, *477*, 234–237; b) C. L. Coyle, W. G. Zumft, P. M. Kroneck, H. Körner, W. Jakob, *European journal of biochemistry/FEBS* **1985**, *153*, 459–467; c) P. M. H. Kroneck, J. Riester, W. G. Zumft, W. E. Antholine, *Biol Metals* **1990**, *3*, 103–109.
- [105] a) L. A. Abriata, G. N. Ledesma, R. Pierattelli, A. J. Vila, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1939–1946; b) J. Salgado, G. Warmerdam, L. Bubacco, G. W. Canters, *Biochemistry* **1998**, *37*, 7378–7389.
- [106] a) M. N. Morgada, L. A. Abriata, U. Zitare, D. Alvarez-Paggi, D. H. Murgida, A. J. Vila, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 6188–6192; b) Y. Takano, O. Okuyama, Y. Shigeta, H. Nakamura, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3756–3762.
- [107] J. A. Farrar, F. Neese, P. Lappalainen, P. M. H. Kroneck, M. Saraste, W. G. Zumft, A. J. Thomson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11501–11514.
- [108] a) 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*, 11884–11885; b) T. Kroll, R. G. Hadt, S. A. Wilson, M. Lundberg, J. J. Yan, T.-C. Weng, D. Sokaras, R. Alonso-Mori, D. Casa, M. H. Upton, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18087–18099; c) S. Y. New, N. M. Marshall, T. S. A. Hor, F. Xue, Y. Lu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4217–4219.
- [109] H. J. Hwang, S. M. Berry, M. J. Nilges, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7274–7275.
- [110] a) S. M. Berry, X. Wang, Y. Lu, *Inorg. Chem.* **2000**, *78*, 89–95; b) X. Wang, S. M. Berry, Y. Xia, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7449–7450.
- [111] a) M.-L. Tsai, R. G. Hadt, N. M. Marshall, T. D. Wilson, Y. Lu, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2013**, *110*, 14658–14663; b) S. DeBeer George, M. Metz, R. K. Szilagy, H. Wang, S. P. Cramer, Y. Lu, W. B. Tolman, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5757–5767.
- [112] S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2885–2893.
- [113] T. Pandiyan, M. Murali, M. Palaniandavar, *Transition Met Chem* **1995**, *20*, 440–444.
- [114] A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 4503–4507.
- [115] R. P. Houser, V. G. Young, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101–2102.
- [116] N. J. Blackburn, S. de Vries, M. E. Barr, R. P. Houser, W. B. Tolman, D. Sanders, J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6135–6143.
- [117] S. Torelli, M. Orio, J. Pécaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Ménage, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8425–8428.
- [118] A. Strecker, *Ann. Chem. Pharm.* **1861**, *118*, 151–177.
- [119] W.-X. Zhang, L. Xu, Z. Xi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 254–265.
- [120] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chemistry* **2009**, *15*, 5651–5655.
- [121] V. Hoepfner, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J Phys Chem A* **2012**, *116*, 4551–4559.
- [122] P. K. Sawinski, M. Meven, U. Englert, R. Dronskowski, *Cryst. Growth Des* **2013**, *13*, 1730–1735.
- [123] M. Mitewa, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 1–25.
- [124] J. P. Kampmann, J. M. Hansen, *Br J Clin Pharmacol* **1981**, *12*, 7–14.
- [125] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger principles of biochemistry*, W.H. Freeman, New York, **2005**.

- [126] O. Smith, *Nat. Med.* **1998**, *4*, 1215.
- [127] a) C. He, M. A. Smith, *Icarus* **2013**, *226*, 33–40; b) B. N. Khare, C. Sagan, W. R. Thompson, E. T. Arakawa, F. Suits, T. A. Callcott, M. W. Williams, S. Shrader, H. Ogino, T. O. Willingham, B. Nagy, *Adv. Space Res.* **1984**, *4*, 59–68.
- [128] R. G. S. Berlinck, A. E. Trindade-Silva, M. F. C. Santos, *Nat Prod Rep* **2012**, *29*, 1382–1406.
- [129] UK Prospective Diabetes Study (UKPDS) Group, *The Lancet* **1998**, *352*, 854–865.
- [130] T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, *2006*, 737–752.
- [131] J. E. Taylor, S. D. Bull, J. M. J. Williams, *Chem Soc Rev* **2012**, *41*, 2109–2121.
- [132] M. P. Coles, *Dalton Trans* **2006**, 985–1001.
- [133] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [134] E. Breitmaier, G. Jung (Eds.) *Organische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2012**.
- [135] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511–2517.
- [136] O. Bienemann, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Rev. Inorg. Chem.* **2011**, *31*, 83–108.
- [137] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372.
- [138] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3815–3824.
- [139] X. Wu, M. Tamm, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 116–138.
- [140] a) J. Börner, U. Flörke, T. Glöge, T. Bannenberg, M. Tamm, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *316*, 139–145; b) J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chemistry* **2009**, *15*, 2362–2376; c) G. Payne, P. B. Smith, *Renewable and sustainable polymers*, American Chemical Society, Washington DC, **2011**.
- [141] A. Hoffmann, M. Rohrmüller, A. Jesser, I. dos Santos Vieira, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J Comput Chem* **2014**, *35*, 2146–2161.
- [142] A. Hoffmann, R. Grunzke, S. Herres-Pawlis, *J Comput Chem* **2014**, *35*, 1943–1950.
- [143] A. Jesser, M. Rohrmüller, W. G. Schmidt, S. Herres-Pawlis, *J Comput Chem* **2014**, *35*, 1–17.
- [144] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. d. Santos Vieira, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2014**, *69*, 589–595.
- [145] A. Hoffmann, O. Bienemann, I. Vieira, S. Herres-Pawlis, *Polymers* **2014**, *6*, 995–1007.
- [146] a) P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg Chem* **2011**, *50*, 1942–1955; b) V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1593–1604; c) U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4220–4233.
- [147] a) J. England, Y. Guo, K. M. van Heuvelen, M. A. Cranswick, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11880–11883; b) R. Wortmann, U. Flörke, B. Sarkar, V. Umamaheshwari, G. Gescheidt, S. Herres-Pawlis, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 121–130.
- [148] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. J. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641–2649.
- [149] A. Neuba, *Biomimetische Kupferkomplexe mit Schwefel-Guanidinliganden*. Zugl. Dissertation Paderborn, **2009**.
- [150] I. Antol, Z. Glasovac, R. Crespo-Otero, M. Barbatti, *J Chem Phys* **2014**, *141*, 74307–74317.
- [151] R. Haase, T. Beschnitt, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 546–557.

- [152] A. Neuba, R. Haase, W. Meyer-Klaucke, U. Flörke, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1714–1718.
- [153] A. Neuba, M. Rohrmüller, R. Hölscher, W. G. Schmidt, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *430*, 225–238.
- [154] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297–309.
- [155] S. Robinson, E. J. Roskamp, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6697–6705.
- [156] a) H. Brederick, K. Brederick, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295; b) K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590–595; c) P. Pruszyński, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 626–629.
- [157] G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, *1985*, 2178–2193.
- [158] T.-G. Ong, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8100–8101.
- [159] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2010**, *29*, 5946–5952.
- [160] L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2015**, 1787–1801.
- [161] X. Zhu, Y. Wang, Y. Yao, B. Wu, Q. SHEN, *Journal of Rare Earths* **2012**, *30*, 909–915.
- [162] P.-H. Wei, L. Xu, L.-C. Song, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2014**, *33*, 2784–2789.
- [163] A. R. Katritzky, *Arkivoc* **2004**, *2005*, 49–87.
- [164] a) T. Suhs, B. König, *MROC* **2006**, *3*, 315–331; b) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136–1137.
- [165] D. H. R. Barton, M. Chen, J. C. Jászberényi, D. K. Taylor, *Org. Synth.* **1997**, *74*, 101–105.
- [166] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2085–2090.
- [167] a) O. P. Anderson, J. Becher, H. Frydendahl, L. F. Taylor, H. Toftlund, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 699; b) J. Becher, H. Toftlund, P. H. Olesen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 740.
- [168] Alexander Oppermann, *Masterarbeit*, **2012**.
- [169] a) V. Raab, *Peralkyl guanidines in copper catalyzed oxidative transformations and novel proton sponges*. Univ., Diss.--Marburg, 2001, Bielefeld, Friedland, **2002**; b) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chemistry* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [170] M. D. Janssen, J. G. Donkervoort, van Berlekom, Sofia B., A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4752–4763.
- [171] a) O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 411–416; b) M. Sägebarth, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 119–128.
- [172] Y. Lee, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2006**, 621–623.
- [173] R. V. Parish, Z. Salehi, R. G. Pritchard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 276–278.
- [174] D. Li, T. Wu, *Inorg Chem* **2005**, *44*, 1175–1177.
- [175] D. Li, T. Wu, X.-P. Zhou, R. Zhou, X.-C. Huang, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4247–4250.
- [176] a) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790; b) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 279–317; c) S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429–435; d) S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Clust Sci* **1996**, *7*, 351–369.
- [177] C. B. Khadka, B. K. Najafabadi, M. Hesari, M. S. Workentin, J. F. Corrigan, *Inorganic chemistry* **2013**, *52*, 6798–6805.
- [178] D. M. Knotter, M. D. Janssen, D. M. Grove, W. J. J. Smeets, E. Horn, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4361–4366.

- [179] G. Chuchani, A. Frohlich, *J. Chem. Soc., B*: **1971**, 1417–1420.
- [180] Christoph A. Wehrhahn, *Bachelorarbeit*, **2012**.
- [181] Regina Dick, *Masterarbeit*, **2013**.
- [182] J. Otto, I. Jolk, T. Viland, R. Wonnemann, B. Krebs, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 285, 262–268.
- [183] E. Bouwman, R. K. Henderson, A. K. Powell, J. Reedijk, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, N. Veldman, S. Wocadlo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3495–3500.
- [184] T. Kawamoto, N. Ohkoshi, I. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Chem. Lett.* **1997**, 553–554.
- [185] A. I. Uraev, L. D. Popov, S. I. Levchenkov, I. N. Shcherbakov, K. Y. Suponitsky, D. A. Garnovskii, V. V. Lukov, V. A. Kogan, *Mendeleev Commun.* **2015**, 25, 62–64.
- [186] N. K. Shee, M. G. Drew, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 426, 1–5.
- [187] Y. Takino, N. Yoshinari, T. Kawamoto, T. Konno, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 834–836.
- [188] E. C. Brown, I. Bar-Nahum, J. T. York, N. W. Aboeella, W. B. Tolman, *Inorganic chemistry* **2007**, 46, 486–496.
- [189] a) A. F. Stange, K. W. Klinkhammer, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4087–4089; b) J. C. Rasmussen, H. Toftlund, A. N. Nivorzhkin, J. Bourassa, P. C. Ford, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, 251, 291–298.
- [190] R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1336–1342.
- [191] A. F. Stange, Waldhör, E. Moscherosch, M. Kaim, W., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1995**, 115–122.
- [192] A. F. Stange, A. Klein, K.-W. Klinkhammer, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 336–341.
- [193] A. F. Stange, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1118–1124.
- [194] C. Chen, Z. Weng, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2012**, 31, 8031–8037.
- [195] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3142–3146.
- [196] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffman, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3680–3685.
- [197] S. Alvarez, *Dalton Trans* **2013**, 42, 8617–8636.
- [198] K. Avasthi, L. Shukla, R. Kant, K. Ravikumar, *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2014**, 70, 555–561.
- [199] R. Langer, M. Yadav, B. Weinert, D. Fenske, O. Fuhr, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 3623–3631.
- [200] a) A. Robertazzi, A. Magistrato, P. de Hoog, P. Carloni, J. Reedijk, *Inorg Chem* **2007**, 46, 5873–5881; b) S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9648–9654; c) K. Amournjarusiri, B. J. Hathaway, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1991**, 47, 1383–1385.
- [201] Y. Bai, Q. Yu, N. Cai, Y. Wang, M. Zhang, P. Wang, *Chem. Commun. (Camb.)* **2011**, 47, 4376–4378.
- [202] T. Hirohama, Y. Kuranuki, E. Ebina, T. Sugizaki, H. Arii, M. Chikira, P. Tamil Selvi, M. Palaniandavar, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 1205–1219.
- [203] R. L. Lundblad, F. M. MacDonald (Eds.) *Handbook of biochemistry and molecular biology*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **2010**.
- [204] A. J. Heuwing, *Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen mit polyfunktionellen N,S-Chelatliganden*. Zugl. Dissertation Paderborn, **2004**.
- [205] a) G. Murphy, P. Nagle, B. Murphy, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2645–2652; b) O. O. Onawumi, F. A. Adekunle, A. O. Ibrahim, M. V. Rajasekharan, O.

- A. Odunola, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2010**, 78–83.
- [206] F. Xu, T. Tao, K. Zhang, X.-X. Wang, W. Huang, X.-Z. You, *Dalton Trans* **2013**, 42, 3631–3645.
- [207] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2191–2201.
- [208] a) F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3437; b) C. Frondel, U. B. Marvin, *Nature* **1967**, 214, 587–589.
- [209] M. W. Mara, K. A. Fransted, L. X. Chen, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 282–283, 2–18.
- [210] M. Bernard, *Neuartige Ligandensysteme mit NSS'-Donorsatz und ihr biomimetisches Potential. Dissertation*, **2015**.
- [211] B. K. Maiti, K. Pal, S. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5548–5555.
- [212] M. Wriedt, I. Jess, C. Näther, *Acta Crystallogr E Struct Rep Online* **2007**, 63, m3145.
- [213] D. A. Clemente, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 1725–1748.
- [214] S. Bernès, F. Sécheresse, Y. Jeannin, *Inorganica Chimica Acta* **1992**, 191, 11–13.
- [215] M. L. Miller, S. A. Ibrahim, M. L. Golden, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2999–3007.
- [216] Mike Günther, *Elektrochemische Direktsynthese von Organonitrilkupfer(I)-verbindungen. Zugl. Dissertation*, **1999**.
- [217] J. Klunker, W. Schäfer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 466, 107–116.
- [218] G. Ritzoulis, N. Papadopoulos, D. Jannakoudakis, *J. Chem. Eng. Data* **1986**, 31, 146–148.
- [219] A. D. Garnovskii, L. M. Blanco, B. I. Kharisov, D. A. Garnovskii, A. S. Burlov, *Journal of Coordination Chemistry* **1999**, 48, 219–263.
- [220] M. C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton, *Chemphyschem* **2006**, 7, 176–180.
- [221] a) U. Mayer, W. Gerger, V. Gutmann, P. Rechberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 200–208; b) P. Zanella, *Inorganic electrochemistry. Theory, practice and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [222] J. S. Banait, P. K. Pahil, *Polyhedron* **1986**, 5, 1865–1866.
- [223] K. Hollmann, *Kupferkomplexe mit neuartigen asymmetrischen Thioharnstoffliganden. Dissertation*, **2015**.
- [224] Christoph A. Wehrhahn, *Masterarbeit*, **2015**.
- [225] E. S. Raper, J. R. Creighton, W. Clegg, *Inorganica Chimica Acta* **1991**, 183, 179–187.
- [226] I. G. Dance, *Polyhedron* **1986**, 5, 1037–1104.
- [227] F. H. Allen, *Acta Cryst Sect A Found Cryst* **2002**, 58, 380–388.
- [228] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, J. K. Seadon, I. G. Dance, *Polyhedron* **1984**, 3, 535–544.
- [229] I. G. Dance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 68.
- [230] K. Fujisawa, S. Imai, N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 168–169.
- [231] S. Zeevi, E. Y. Tshuva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5369–5376.
- [232] S. Schneider, J. R. Ireland, M. C. Hersam, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2780–2785.
- [233] B. K. Najafabadi, J. F. Corrigan, *Dalton Trans* **2014**, 43, 2104–2111.
- [234] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg Chem* **2006**, 45, 3103–3112.
- [235] a) C. Zhang, Y. Song, F. E. Kühn, Y. Wang, X. Xin, W. A. Herrmann, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 818; b) C. Zhang, Y. Song, Y. Xu, G. Jin, G. Fang, Y. Wang, H. Fun, X. Xin, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 311, 25–32.

- [236] C. Yue, C. Yan, R. Feng, M. Wu, L. Chen, F. Jiang, M. Hong, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2873–2879.
- [237] J. Willemse, W. P. Bosnian, J. H. Noordik, J. A. Cras, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, *100*, 240–243.
- [238] a) F. H. Herbstein, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1998**, *54*, 677–686; b) S. Ramaprabhu, Lucken, Edwin A. C., G. Bernardinelli, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1994**, *49*; c) H.-X. Li, W. Zhao, H.-Y. Li, Z.-L. Xu, W.-X. Wang, J.-P. Lang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4259–4261.
- [239] S. Kitagawa, M. Munakata, H. Shimon, S. Matsuyama, H. Masuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2105–2109.
- [240] a) R. Langer, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2013**, *68*, 575–580; b) R. Feuerhake, Reiser, Benjamin K. H., H. Sommer, D. Fenske, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1207–1212; c) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Z. anorg. allg. Chem.* **1987**, *554*, 61–78; d) X. Lü, X. Chen, Z.-G. Ren, J.-P. Lang, D. Liu, Z.-R. Sun, *Dalton Trans* **2011**, *40*, 7983–7992.
- [241] R. Langer, L. Wünsche, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 2488–2494.
- [242] M. L. Niven, P. Kyriacou, T. A. Modro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1915–1920.
- [243] C. Wycliff, A. G. Samuelson, M. Nethaji, *Inorg Chem* **1996**, *35*, 5427–5434.
- [244] Z. Han, J. Jiang, J. Lu, D. Li, S. Cheng, J. Dou, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 4777–4780.
- [245] V. V. Olijnyk, Y. E. Filinchuk, N. L. Pandiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1904–1905.
- [246] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [247] A. C. Tsipis, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32504–32529.
- [248] a) F. Weigend, *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8*, 1057–1065; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys Chem Chem Phys* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [249] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chemical Physics* **1981**, *55*, 117–129.
- [250] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [251] K. M. van Heuvelen, J. Cho, T. Dingee, C. G. Riordan, T. C. Brunold, *Inorg Chem* **2010**, *49*, 6535–6544.
- [252] a) N. Welsch, C. C. Liebmann, *Farben. Natur, Technik, Kunst*, Elsevier Spektrum Akad. Verl., München, **2007**; b) E. Lübbecke, *Farbempfindung, Farbbeschreibung und Farbmessung. Eine Formel für die Farbsättigung*, Springer, Wiesbaden, **2013**.
- [253] J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4608–4611.
- [254] a) R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3414–3420; b) R. van Meer, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 4432–4441.
- [255] R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775–4778.
- [256] a) W. Dongmei, Y. Ruina, H. Yimin, H. Xiaoyuan, J. Douman, *Indian Journal of Chemistry* **2000**, 985–988; b) A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [257] T. Lu, F. Chen, *J Comput Chem* **2012**, *33*, 580–592.
- [258] Becker, H. G. O., R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, [Great Britain], **2009**.
- [259] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,

- H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian, Inc, Wallingford, CT, USA, **2013**.
- [260] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J Chem Inf Model* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [261] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401-146401-4.
- [262] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [263] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J Comput Chem* **2008**, *29*, 839–845.
- [264] O. Meth-Cohn, B. Tarnowski, *Synthesis* **1978**, *1978*, 56–58.