

Anorganische Chemie

Synthese und Charakterisierung von Kupferkomplexen mit biomimetischen polyfunktionellen Liganden

Universität Paderborn

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Genehmigte Dissertation

von

Christine Nagel

aus Minden

Paderborn 2015

Datum der Einreichung: 16.11.2015

Datum der mündlichen Prüfung: 21.12.2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Zeitraum von Oktober 2011 bis Januar 2015 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel im Department Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

Für meine Familie

Man muss die Dinge nehmen, wie sie kommen.

Und wenn sie nicht kommen, muss man ihnen entgegengehen

(finnisches Sprichwort)

Abstract

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ein- und zweikernige Kupferkomplexe mit polyfunktionellen Guanidinderivaten oder Carboxylaten synthetisiert und charakterisiert. Die Komplexe sollten Hinweise auf die Struktur der unterschiedlichen Kupferbindungszentren des Prion-Proteins geben, in denen Kupferionen durch verschiedene Donorsätze mit Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelfunktionen koordiniert werden.

Um die vielfältigen Koordinationsmuster des Proteins nachzubauen, wurden zunächst die im Arbeitskreis bereits bekannten Guanidin- und Bisguanidinverbindungen mit zusätzlichen Carbonyl-, Pyrimidin- oder Thioetherfunktionen mit verschiedenen Kupfersalzen umgesetzt. Daneben wurden drei neue Bisguanidinliganden mit N_2S_2 -Donorsatz sowie ein Carboxylatligand dargestellt und mit verschiedenen spektroskopischen Methoden charakterisiert.

Bei der Umsetzung mit polyfunktionellen Guanidinen konnten sechs neue Kupferkomplexe erhalten und mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Monoguanidinderivate reagierten mit verschiedenen Cu(I)- und Cu(II)-Salzen zu ein- und zweikernigen Komplexen sowie einem Koordinationspolymer mit unterschiedlichen Koordinationsmustern. Die Umsetzungen der Bisguanidine mit N_2S_2 -Donorsatz führten zu einem neutralen, zweikernigen Komplex sowie zu Komplexkationen mit verschiedenen Gegenionen. Durch die Umsetzung des Carboxylatliganden mit $CuCl_2$ konnte ein Kupferdimer mit einer Käfigstruktur dargestellt werden, das trotz des komplexer aufgebauten Liganden große strukturelle Gemeinsamkeiten mit Acetat-Derivaten wie $[Cu_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$ oder $[Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$ zeigt.

Die Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde durch weitere spektroskopische und elektrochemische Verfahren vervollständigt. Bei der elektrochemischen Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie konnte für das Komplexsalz $[Cu((TMG_{ph}S)_2p)][BPh_4]$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ein reversibler Übergang beobachtet werden. Ergänzend wurde der elektronische Grundzustand und die spektroskopischen Eigenschaften einiger der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen mittels DFT beschrieben und mit den experimentellen Daten verglichen.

Abstract

In the present work, mono- and binuclear copper complexes with polyfunctional guanidines or carboxylates were synthesized and characterized. The resulting complexes should exhibit structural similarities to the different copper binding sites of the prion protein, in which copper ions are coordinated by various donor sets with nitrogen, oxygen and sulphur functions.

To reconstruct the diverse coordination patterns of the protein, guanidines and bisguanidines with additional carbonyl, pyrimidine or thioether groups already known in the working group were first reacted with various copper salts. In addition, three new bisguanidine ligands with N₂S₂ donor sets and a carboxylate ligand have been synthesized and characterized by various spectroscopic methods.

By reaction with polyfunctional guanidines six new copper complexes were prepared and characterized by X-ray crystal structure analysis. The monoguanidine derivatives reacted with various Cu(I) and Cu(II) salts to mono- and dinuclear complexes and a polymeric chain structure with different coordination patterns. The reactions of bisguanidines with N₂S₂ donor sets led to a neutral, dinuclear complex, as well as complex cations with various counter-ions. The reaction of the carboxylate ligand with CuCl₂ gave a dimeric copper complex with a paddlewheel-like cage structure which shows in spite of the sterically more demanding ligand great structural similarities with acetate derivatives such as [Cu₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂] or [Cr₂(O₂CCH₃)₄(H₂O)₂].

The characterization by X-ray crystal structure analysis was completed by other spectroscopic and electrochemical techniques. The electrochemical characterization by cyclovoltammetry showed a reversible redox reaction depending on the solvent for the complex salt [Cu((TMG_{ph}S)₂p)][BPh₄].

In addition, the electronic ground state and spectroscopic properties of some of the characterized copper complexes has been described by means of DFT and compared to the experimental data.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. G. Henkel für die interessante Themenstellung, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und die freundliche Hilfsbereitschaft.

Herrn PD Dr. Hans Egold danke ich nicht nur für die Übernahme des Koreferats, sondern auch für die Hilfsbereitschaft, insbesondere bei der NMR-Analytik.

Herrn Dr. Ulrich Flörke möchte ich für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen danken.

Dr. Heinz Weber, Rodica Knaup und Mariola Zukowski danke ich für die massenspektrometrischen Messungen.

Für die Messung der NMR-Spektren danke ich Karin Stolte, für die Messung der IR-Spektren bedanke ich mich bei Andrea Harbarth. Für die Messung der Elementaranalysen gilt mein Dank Maria Busse und Christiane Gloger.

Dr. Alexander Oppermann danke ich für die DFT-Rechnungen und für die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse.

Auch möchte ich mich bei Heike Mulka und Christiane Gloger für die tolle Unterstützung bei den zahlreichen Praktika bedanken.

Dr. Adam Neuba danke ich für die Messungen zur Elektrochemie, für seine hilfreiche fachliche Unterstützung und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für die Unterstützung bei der experimentellen Arbeit im Rahmen von Vertiefungspraktika und Bachelorarbeiten danke ich Anke Hillebrand, Yu Yang, Daniela Behrens und Giuliana Niro.

Des Weiteren danke ich dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Bauer für die XAS-Messung und insbesondere Patrick Müller für die Auswertung der Daten. Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für das gute Arbeitsklima und die tolle Zusammenarbeit.

Allen Mitarbeitern aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Henkel danke ich für die Hilfsbereitschaft, die tolle Unterstützung und die gute Arbeitsatmosphäre. Für die amüsanten und interessanten Kaffeepausen, sowie die mentale Unterstützung geht ein besonderer Dank

an Jochen Ortmeyer, Patrick Josephs, Yannick Vukadinovic, Martin Bernard und Dr. Adam Neuba.

Ein ganz großes Dankeschön geht an meine Freunde, ohne deren Unterstützung und Ermutigung vieles nicht möglich gewesen wäre.

Für die mentale Unterstützung, das Vertrauen und den bedingungslosen Rückhalt, nicht nur während der Promotion, sondern während des gesamten Studiums danke ich meinen Eltern und meiner Schwester Kerstin. Ihr habt mir das alles ermöglicht.

Ganz besonders möchte ich mich bei Lutz Götde für seine unendliche Geduld, sein Verständnis, seine Hilfe und seine wertvolle Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis.....	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Ligandenübersicht	xi
Komplexübersicht	xiii
1. Einleitung	1
1.1 Bioanorganische Chemie.....	1
1.2 Kupfer in biologischen Systemen.....	3
1.3 Cu,Zn-Superoxid-Dismutase	6
1.4 Kupfer und neurodegenerative Erkrankungen.....	8
1.5 Prion-Protein-Erkrankungen.....	11
1.5.1 Aufbau und Funktion des Prion-Proteins	18
1.5.2 Kupferkoordination durch Prion-Proteine	21
1.6 Guanidine	26
1.6.1 Vorkommen und Eigenschaften von Guanidinen.....	26
1.6.2 Synthese von Guanidinen	29
1.6.3 Koordinationschemie der Guanidinverbindungen.....	33
2. Aufgabenstellung und Zielsetzung	40
3. Ergebnisse und Diskussion.....	42
3.1 Synthetische Aspekte	42
3.2 Synthese der Ligandenvorstufen	43
3.3 Verwendete Vilsmeier-Salze	44
3.4 Synthese der Liganden	45
3.5 Eigenschaften der Guanidinliganden.....	48
3.6 Kupferkomplexe mit Guanidinliganden oder Carboxylatliganden.....	49
3.6.1 Synthese und Charakterisierung von [Cu(TMGasme)Cl] (K1).....	49
3.6.2 Synthese und Charakterisierung von [Cu(TMGasme)(μ -SCN)] _n (K2)	59
3.6.3 Synthese und Charakterisierung von [Cu(TMGrmpy) ₂ SCN] (K3).....	66
3.6.4 Synthese und Charakterisierung von [Cu ₂ (DMEGdmpy) ₂ (SCN) ₂] (K4).....	72
3.6.5 Synthese und Charakterisierung von [Cu(DMEGdmpy) ₂ Cl ₂] (K5)	80
3.6.6 Synthese und Charakterisierung von [Cu ₂ ((TMG _{ph} S) ₂ p)I ₂] (K6)	87
3.6.7 Synthese und Charakterisierung von [Cu((TMG _{ph} S) ₂ p)][BPh ₄] (K7[BPh ₄])	94
3.6.8 Synthese und Charakterisierung von [Cu((TMG _{ph} S) ₂ e)][CuCl ₂] (K8[CuCl ₂]) und [Cu((TMG _{ph} S) ₂ e)][CuBr ₂] (K8[CuBr ₂])	107

3.6.9	Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_2\text{e}))_2][\text{Cu}(\text{SCN})_3]$ $((\text{K8})_2[\text{Cu}(\text{SCN})_3])$	113
3.6.10	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(2-(\text{Methylthio})\text{benzoat})_4(\text{DMF})_2]$ (K9) ...	122
3.6.11	Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ (K10).....	134
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	143
5.	Kapitel Experimenteller Teil	149
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen	149
5.2	Chemikalien.....	149
5.2.1	Lösungsmittel	149
5.3	Analytische und spektroskopische Messmethoden	150
5.4	Synthese der Vilsmeier-Salze.....	153
5.4.1	Darstellung von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (TMG)	153
5.4.2	Darstellung von N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (DMEG) 153	
5.5	Synthese der Guanidin- und Bisguanidinliganden	154
5.5.1	AVV zur Synthese von Guanidin- und Bisguanidinliganden.....	154
5.5.2	Synthese der Guanidinliganden	154
5.5.3	Synthese der Bisguanidinliganden	157
5.6	Synthese und Charakterisierung der Kupferkomplexe	163
5.7	Synthese und Charakterisierung des Cobaltkomplexes $[\text{Co}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ (K10)	174
6.	Literaturverzeichnis.....	175
7.	Anhang	187
7.1	Weitere Strukturparameter	187

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Katalysezyklus der Entgiftung von O ₂ -Radikalen durch die Cu,Zn-SOD	7
Abb. 1.2:	Vergleich der Tertiärstrukturen von PrP ^C und PrP ^{SC}	15
Abb. 1.3:	Tetrapyrrol-Derivate als potentielle Wirkstoffe zur Behandlung von Prion-Protein-Erkrankungen	17
Abb. 1.4:	Wirkstoffe aus der Stoffklasse der Phenothiazine	17
Abb. 1.5:	Strukturmodell des Prion-Proteins mit Cu-Koordination innerhalb und außerhalb der Octarepeat-Region	19
Abb. 1.6:	Tertiärstruktur des dimeren menschlichen Prion-Proteins nach der Kristallstruktur von <i>Yee et al.</i>	19
Abb. 1.7:	Strukturmodelle der Cu-Koordination im OCT mit verschiedenen Bindungsmodi	21
Abb. 1.8:	Bindungsmodi für Cu(II) im OCT	22
Abb. 1.9:	Cu-Koordination außerhalb des OCT mit theoretisch möglichen Donorsätzen	24
Abb. 1.10:	Strukturmodell der Koordination von Cu(II) durch einen N ₂ S ₂ -Donorsatz	25
Abb. 1.11:	Resonanzstabilisierung eines protonierten Guanidins	27
Abb. 1.12:	Natürlich vorkommende Guanidine	28
Abb. 1.13:	Guanidinsynthese nach der Methode von Rathke	29
Abb. 1.14:	Guanidinsynthese nach der Methode von Bredereck	30
Abb. 1.15:	Alkylierung von tetrasubstituierten Guanidinderivaten am Beispiel von 1,3-Bis-(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)propan	30
Abb. 1.16:	Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminderivaten	31
Abb. 1.17:	Synthese und Mesomeriestabilisierung des Iminiumsalz bei der Vilsmeier-Reaktion	32
Abb. 1.18:	Reaktionsmechanismus der Vilsmeier-Salz-Synthese ausgehend von Phosgen und Harnstoffderivaten	32
Abb. 1.19:	Reaktionsmechanismus der Guanidinsynthese ausgehend von einem Vilsmeier-Salz und primären Aminen	33
Abb. 1.20:	Darstellung von Guanidinen mittels „Eintopf-Synthese“	33
Abb. 1.21:	Guanidinderivate	34
Abb. 1.22:	Beispiele für Koordinationsverbindungen mit Guanidinat-Liganden	35
Abb. 1.23:	Kupferkomplexe mit Bisguanidinliganden mit Propylen- bzw. Ethylenspacer	36
Abb. 1.24:	Das bizyklische Guanidin hppH und seine Koordinationsverbindungen mit CuCl und divalenten Übergangsmetallsalzen	37
Abb. 1.25:	Beispiele für katalytisch aktive Zn-Komplexe mit Bisguanidin- und Guanidin-Pyridin-Hybridliganden	37
Abb. 1.26:	Der Ligand TMG ₃ tren und der Cu(II)-Komplex mit end-on-koordiniertem O ₂	38
Abb. 1.27:	Protonenschwämmen ohne und mit Guanidinfunktionalitäten, sowie der Pd(II)-Komplex	39
Abb. 3.1:	Schematischer Aufbau der Bisguanidinliganden mit N ₂ S ₂ -Donorsatz	42

Abb. 3.2:	Synthese der Diamine am Beispiel von 1,3-Bis(amino-phenylthio)propan	43
Abb. 3.3:	Synthese der aliphatischen Diamin-Vorstufe	44
Abb. 3.4:	Vilsmeier-Salze, die für die Ligandensynthese eingesetzt wurden	44
Abb. 3.5:	Synthese eines Guanidinliganden am Beispiel des Bisguanidins L5	46
Abb. 3.6:	Neuartige Liganden	46
Abb. 3.7:	Im Rahmen dieser Arbeit resynthetisierte Liganden	47
Abb. 3.8:	Synthese von Natrium 2-(Methylthio)benzoat	47
Abb. 3.9:	Darstellung von K1	49
Abb. 3.10:	Molekülstruktur von K1(1) im Kristall	50
Abb. 3.11:	Molekülstruktur von K1(2) im Kristall	51
Abb. 3.12:	Geometrieeoptimierte Molekülstruktur von K1 im Kristall	54
Abb. 3.13:	UV/Vis-Spektrum von K1	55
Abb. 3.14:	Vergleich des gemessenen und der gerechneten UV/Vis-Spektren von K1	56
Abb. 3.15:	Cyclovoltammogramm von K1	57
Abb. 3.16:	[Fe(TMGasme)Cl ₂]	57
Abb. 3.17:	Der Komplex [CuCl(imvdO)] mit einem linear koordinierten Cu(I)	58
Abb. 3.18:	Darstellung von K2	59
Abb. 3.19:	Molekülstruktur von K2 im Kristall	60
Abb. 3.20:	Struktur eines Glieds aus der Kette von K2	60
Abb. 3.21:	Cu(I)-Koordinationspolymer mit zweizähnigen Guanidin-Thioether-Liganden	63
Ab. 3.22:	Thiocyanatverbrücktes Cu(I)-Koordinationspolymer [Cu(Dafone)(SCN)] _n mit zweizähnigem N-Donorligand	64
Abb. 3.23:	Beispiele für N-Donorliganden, die mit CuSCN zu Koordinationspolymeren reagieren	64
Abb. 3.24:	Ein Glied aus der Kette des Cu(I)-Koordinationspolymer mit 2,6-Dimethylpyridin als N-Donorligand	65
Abb. 3.25:	Darstellung von K3	66
Abb. 3.26:	Molekülstruktur von K3 im Kristall	67
Abb. 3.27:	UV/Vis-Spektrum von K3	69
Abb. 3.28:	Cyclovoltammogramm von K3	70
Abb. 3.29:	Eisenkomplexe mit TMGdmpy als Chelatligand	70
Abb. 3.30:	Trigonal koordinierte Cu(I)-Komplexe	72
Abb. 3.31:	Darstellung von K4	72
Abb. 3.32:	Molekülstruktur von K4 im Kristall	73
Abb. 3.33:	UV/Vis-Spektrum von K4	75
Abb. 3.34:	Cyclovoltammogramm von K4	76
Abb. 3.35:	Eisenkomplexe mit DMEGdmpy als Chelatligand	77
Abb. 3.36:	Thiocyanatverbrücktes Cu(I)-Dimer mit 3-Amino-5,6-dimethyl-2,4-triazin als N-Donorligand und Triphenylphosphin	78
Abb. 3.37:	Thiocyanatverbrücktes Cu(I)-Dimer mit 2-Methylpyridin als N-Donorligand und Triphenylphosphin	78
Abb. 3.38:	Thiocyanatverbrückte Cu(II)-Dimere	79
Abb. 3.39:	Darstellung von K5	80
Abb. 3.40:	Molekülstruktur von K5 im Kristall	81

Abb. 3.41:	UV/Vis-Spektrum von K5 mit Absorptionsbanden im nichtsichtbaren Bereich	83
Abb. 3.42:	Cyclovoltammogramm K5	84
Abb. 3.43:	Zweikernige Cu(II)-Komplexe mit 2-Aminopyrimidin als N-Donorligand	85
Abb. 3.44:	Ausschnitt aus dem pyrimidinverbrückten CuCl ₂ -Koordinationspolymer	85
Abb. 3.45:	Oktaedrische Cu(II)-Komplexe mit Pyrimidin-Derivaten als Co-Liganden	86
Abb. 3.46:	Darstellung von K6	87
Abb. 3.47:	Molekülstruktur von K6 im Kristall	88
Abb. 3.48:	Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von K6	91
Abb. 3.49:	Vierkerniger Komplex mit zwei schwefelverbrückten Cu ₂ I ₂ -Einheiten	92
Abb. 3.50:	Der Ligand 4,6-Bis(methylsulfanyl methyl)dibenzofuran	92
Abb. 3.51:	Iodverbrückter Cu(I)-Komplex mit N,S-Donorligand	93
Abb. 3.52:	Bromverbrückter Kupferkomplex mit chelatisierender N,S-Koordination	93
Abb. 3.53:	Darstellung von K7[BPh₄]	94
Abb. 3.54:	Molekülstruktur des Kations K7 im Kristall	95
Abb. 3.55:	UV/Vis-Spektrum von K7[BPh₄]	97
Abb. 3.56:	Cyclovoltammogramm des reversiblen Redoxprozess von K7[BPh₄]	98
Abb. 3.57:	Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von K7[BPh₄] mit Oxidationspeak von BPh₄⁻	99
Abb. 3.58:	Cyclovoltammogramm von K7[BPh₄] in Dichlormethan	100
Abb. 3.59:	Cyclovoltammogramm von K7[BPh₄] in Tetrahydrofuran	101
Abb. 3.60:	Vergleich der XANES-Spektren von K7[BPh₄] und einer Cu-Folie	102
Abb. 3.61:	EXAFS-Spektrum von K7[BPh₄]	103
Abb. 3.62:	UV/Vis-Spektrum mit Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich	105
Abb. 3.63:	UV/Vis-Spektrum mit Absorptionsmaxima im nichtsichtbaren Bereich	106
Abb. 3.64:	Darstellung von K8[CuCl₂] und K8[CuBr₂]	107
Abb. 3.65:	Molekülstruktur des Komplexkation K8 im Kristall	108
Abb. 3.66:	UV/Vis-Spektrum von K8[CuBr₂]	111
Abb. 3.67:	Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von K8[CuCl₂]	112
Abb. 3.68:	Darstellung von (K8)₂[Cu(SCN)₃]	113
Abb. 3.69:	Molekülstruktur des Komplexkations K8(1) im Kristall	114
Abb. 3.70:	Molekülstruktur des Komplexkations K8(2) im Kristall	115
Abb. 3.71:	UV/Vis-Spektrum von (K8)₂[Cu(SCN)₃]	117
Abb. 3.72:	Cyclovoltammogramm von (K8)₂[Cu(SCN)₃]	118
Abb. 3.73:	Kationischer Cu(I)-Komplex mit der Schiff'schen Base (N,N'-Bis(transcinnamaldehyd)-1,2-di(ortho-iminophenylthio)ethan)	120
Abb. 3.74:	Kationische Cu(I)-Komplexe mit chelatisierenden N ₂ S ₂ -Donorliganden	121
Abb. 3.75:	Weitere N ₂ S ₂ -Donorligandensysteme	122
Abb. 3.76:	Darstellung von K9	122
Abb. 3.77:	Molekülstruktur von K9 im Kristall	123

Abb. 3.78:	Vergleich eines Zustands mit Broken Symmetry und eines Tripletzustand für K9	126
Abb. 3.79:	Gerechnetes UV/Vis-Spektrum	126
Abb. 3.80:	Absorptionsbanden der d→d-Übergänge der Kupferatome von K9	127
Abb. 3.81:	UV/Vis-Spektrum von K9 ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L)	128
Abb. 3.82:	UV/Vis-Spektrum von K9 ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L)	128
Abb. 3.83:	Cyclovoltammogramm von K9	129
Abb. 3.84:	Vergleich der Strukturen von K9 und $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	130
Abb. 3.85:	Kubanartige Käfigstruktur des Cu(II)-Acetats	131
Abb. 3.86:	Dimerer Cu(II)-Komplex mit 5-Chlorothiophen-2-Carboxylat und DMF bzw. DMSO als Liganden	131
Abb. 3.87:	9-Tryptcen-Carboxylat als Ligand für dimere Fe(II)-Komplexe, Carboxylate von 2-Phenylquinolin-Derivaten als Ligand für dimere Cd(II)-Komplexe	132
Abb. 3.88:	Schaufelradartiger W-W-Komplex mit Benzoat als verbrückender Carboxylat-Ligand	133
Abb. 3.89:	Darstellung von K10	134
Abb. 3.90:	Molekülstruktur von K10 im Kristall	135
Abb. 3.91:	UV/Vis-Spektrum von K10	138
Abb. 3.92:	Cyclovoltammogramm von K10	139
Abb. 3.93:	$[\text{Co}(\text{II})(\text{Opdac})\text{Cl}_2]$	140
Abb. 3.94:	Co(II)-Komplex von <i>Sarkar et al.</i> , Co(II)-Komplex von <i>Costisor et al.</i>	141
Abb. 4.1:	Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und resynthetisierten Liganden	144
Abb. 4.2:	Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexe mit Monoguanidinliganden	146
Abb. 4.3:	Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexe mit N_2S_2 -Donorliganden	147
Abb. 4.4:	Der zweikernige Cu(II)-Komplex K11 und der einkernige Co(II)-Komplex K12	148

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Aufbau und Eigenschaften klassischer Kupferzentren	4
Tab. 1.2:	Aufbau und Eigenschaften „nichtklassischer Kupferzentren“	5
Tab. 1.3:	Prion-Protein-Erkrankungen bei verschiedenen Säugetier-Spezies	11
Tab. 1.4:	Basizität von Guanidinverbindungen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters	28
Tab. 3.1:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K1(1)	50
Tab. 3.2:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K1(2)	51
Tab. 3.3:	Vergleich ausgewählter Bindungsabstände	59
Tab. 3.4:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K2	60
Tab. 3.5:	Vergleich von ausgewählten Bindungslängen thiocyanatverbrückter Cu(I)-Koordinationspolymere und K2	65
Tab. 3.6:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K3	68
Tab. 3.7:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K4	74
Tab. 3.8:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K5	81
Tab. 3.9:	Vergleich der Cu-N ^{Pyrimidin} -Bindungslängen	86
Tab. 3.10:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K6	89
Tab. 3.11:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexkations K7 von K7[BPh₄]	96
Tab. 3.12:	Parameter der Anpassung und Ergebnisse der EXAFS-Messung von K7[BPh₄]	104
Tab. 3.13:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexkations K8 von K8[CuCl₂]	109
Tab. 3.14:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexkations K8 von K8[CuBr₂]	110
Tab. 3.15:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexkations K8(1) von (K8)₂[Cu(SCN)₃]	115
Tab. 3.16:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexkations K8(2) von (K8)₂[Cu(SCN)₃]	116
Tab. 3.17:	Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Komplexkationen mit N ₂ S ₂ -Donorliganden	119
Tab. 3.18:	Vergleich ausgewählter Bindungswinkel der Komplexkationen mit N ₂ S ₂ -Donorliganden	120
Tab. 3.19:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K9	124
Tab. 3.20:	Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von K10	136
Tab. 3.21	Vergleich ausgewählter Bindungslängen von K10 und [Co(II)(Opdac)Cl ₂]	140
Tab. A1	Bindungswinkel der Aminstickstoffe von K1(1)	187
Tab. A2	Bindungswinkel der Aminstickstoffe von K1(2)	187
Tab. A3	Bindungswinkel der Aminstickstoffe von K2	187
Tab. A4	Bindungsparameter der Pyrimidinfunktionen von K3	188
Tab. A5	Bindungsparameter der Pyrimidinfunktion von K4	188
Tab. A6	Bindungslängen der Pyrimidinfunktion von K5	188
Tab. A7	Bindungswinkel der Pyrimidinfunktion von K5	189
Tab. A8	Bindungswinkel der Aminstickstoffe von K6	189
Tab. A9	Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations K7	189

Tab. A10	Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations K8 in K8[CuCl₂]	189
Tab. A11	Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations K8 in K8[CuBr₂]	190
Tab. A12	Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations K8(1) in (K8)₂[Cu(SCN)₃]	190
Tab. A13	Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations K8(2) in (K8)₂[Cu(SCN)₃]	190
Tab. A14	Bindungswinkel der Amin-Stickstoffe von K10	190
Tab. A15:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K1	191
Tab. A16:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K2	192
Tab. A17:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K3	193
Tab. A18:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K4	194
Tab. A19:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K5	195
Tab. A20:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K6	196
Tab. A21:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K7[BPh₄]	197
Tab. A22:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K8[CuCl₂]	198
Tab. A23:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K8[CuBr₂]	199
Tab. A24:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung (K8)₂[Cu(SCN)₃]	200
Tab. A25:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K9	201
Tab. A26:	Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K10	202

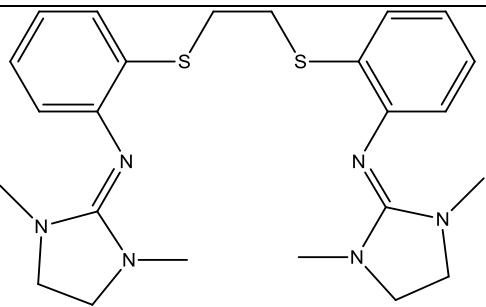
Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetylrest
ALS	Amyotrophe Lateralsklerose
Ampym	2-Aminopyrimidin
ANKA	Ångströmquelle Karlsruhe
APP	Amyloid-Precursor-Protein
äq	äquatorial
ax	axial
Arg	Arginin
A β	Amyloid- β -Peptid
BAMP	N,N'-bis(4-antipyrylmethyl)-piperazin
BSE	Bovine spongiforme Enzephalopathie
CCSD	Cambridge Crystal Structure Database
CJD	Creutzfeld-Jakob-Krankheit
CV	Cyclovoltammetrie
CWD	Chronic wasting disease
Cys	Cystein
Dabco	1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan
Dafone	4,5-Diaza-Flouren-9-on
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMEG	Dimethylethylguanidin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EPR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	Röntgen-Absorptionsspektroskopie
fCJD	Familiäre Creutzfeld-Jakob-Krankheit
Fc/Fc ⁺	Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium
FFI	Tödliche familiäre Schlaflosigkeit
Gln	Glutamin
Gly	Glycin
GSS	Gerstmann-Sträussler-Scheinker-Syndrom
His	Histidin
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]-pyrimidin
HSAB-Prinzip	Hard and soft acids and bases
iPr	Isopropylrest
LMCT	Ligand-Metal-Charge-Transfer
Met	Methionin
MLCT	Metal-Ligand-Charge-Transfer
MT	Metallothionein
NEt ₃	Triethylamin

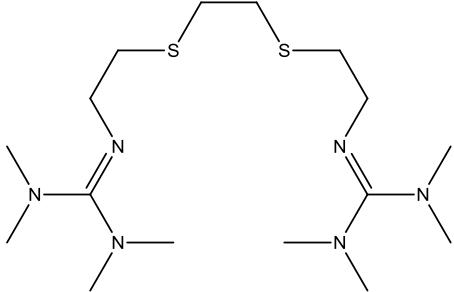
NHE	Normalwasserstoffelektrode
OCT	Octarepeat
Opdac	4-(1-H-1,3-benzimidazol-2-yl)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3-H-pyrazol-3-on
Ph	Phenylrest
Pro	Prolin
PrP ^C	Zelluläre Form des Prion-Proteins
PrP ^{SC}	Pathogene Isoform des Prion-Proteins
ROP	Ring-Öffnungspolymerisation
ROS	Reactive oxygen species
SOD	Superoxid-Dismutase
SQW	Square-wave (Cyclovoltammetrie)
TMG	Tetramethylguanidin
Trp	Tryptophan
TSE	Transmissible spongiforme Enzephalopathie
vCJD	Neue Variante der Creutzfeld-Jakob-Krankheit
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
XAS	Röntgen-Absorptionsspektroskopie

Ligandenübersicht

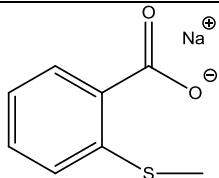
Struktur	Name (Abkürzung)
	Methyl-2-(bis(dimethylamino))-methylenamino)benzoat (TMGasme, L1)
	2-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmpy, L2)
	N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethylpyrimidin-2-amin (DMEGdmpy, L3)
	2',2'-(Ethan-1,2,1,2-diyl-bis(sulfandiyl))-bis(2,1-phenylene)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMG _{ph} S) ₂ p, L4)
	2',2'-(Ethan-1,2,1,2-diyl-bis(sulfandiyl))bis(2,1-phenylene)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMG _{ph} S) ₂ e, L5)



2,2-(Ethan-1,2-diyl-bis(sulfandiyl))bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin)
((DMEG_{ph}S)₂e, **L6**)



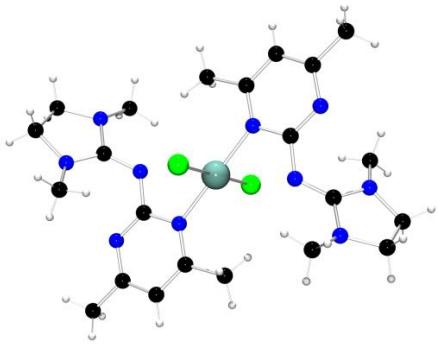
2',2'-(Ethan-1,2-diyl-bis(sulfandiyl))-
bis(ethan-2,1-diyl))bis-(1,1,3,3-tetra-
methylguanidin) ((TMGeS)₂e, **L7**)



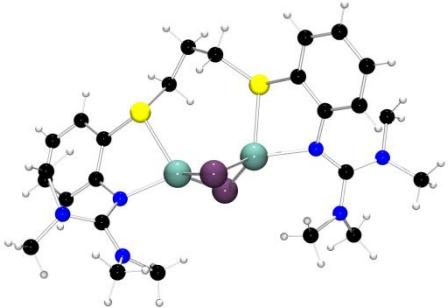
Natrium-2-(Methylthio)benzoat (**L8**)

Komplexübersicht

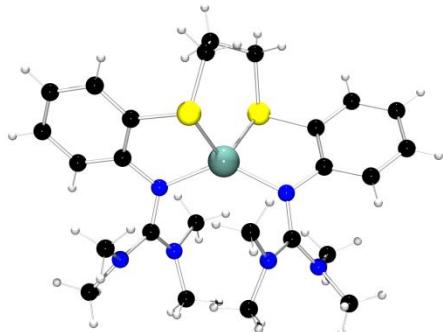
Komplex	Name
	[Cu(TMGasme)Cl], K1
	[Cu(TMGasme)(μ-SCN)], K2
	[Cu(TMGdmpy) ₂ SCN], K3
	[Cu ₂ (DMEGdmpy) ₂ (SCN) ₂], K4



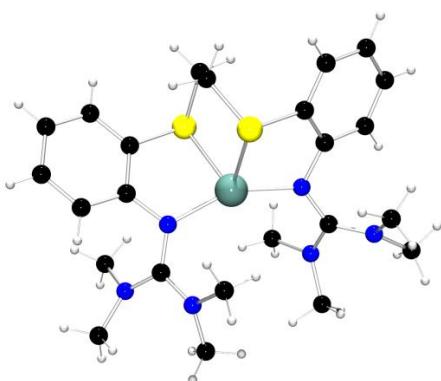
[Cu(DMEGdmpy)₂Cl₂], **K5**



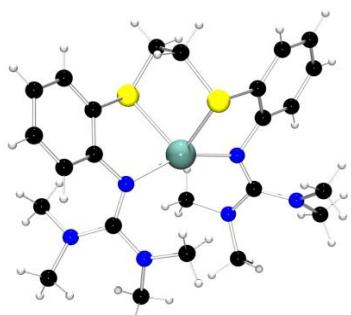
[Cu₂((TMG_{ph}S)₂p)I₂], **K6**



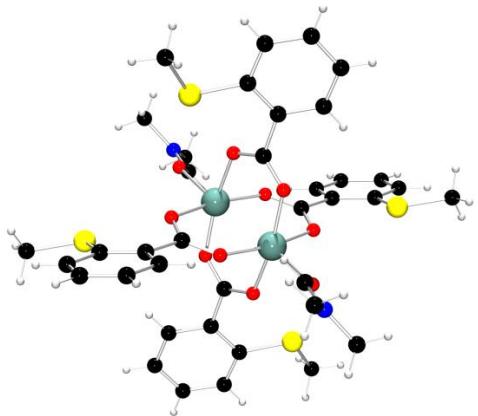
[Cu((TMG_{ph}S)₂p)][BPh₄], **K7[BPh₄]**



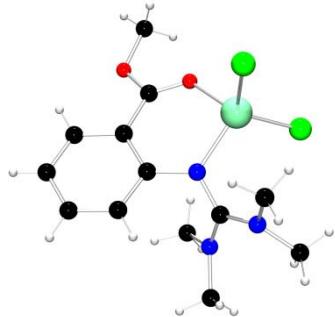
[Cu((TMG_{ph}S)₂e)][CuCl₂], **K8[CuCl₂]**
[Cu((TMG_{ph}S)₂e)][CuBr₂], **K8[CuBr₂]**



[Cu((TMG_{ph}S)₂e)₂][Cu(SCN)₃],
(K8)₂[Cu(SCN)₃]



[Cu₂(2-(Methylthio)benzoat)₄(DMF)₂], **K9**



[Co(TMGasme)Cl₂], **K10**

1. Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie

Die bioanorganische Chemie befasst sich mit anorganischen Spezies, die eine Funktion in lebenden Organismen haben. Damit bewegt sie sich im Grenzbereich zwischen der klassischen anorganischen Chemie und der Biologie.^[1]

Der widersprüchliche Name „Bioanorganische Chemie“ ist durch eine historische Konfusion bedingt. Bevor es *F. Wöhler* 1828 gelang, Harnstoff ausgehend von Ammoniumcyanat zu synthetisieren, wurden die chemischen Fachgebiete nach dem Ursprung ihrer Verbindungen eingeteilt. So beschäftigte sich die organische Chemie mit allen Stoffen, die aus lebender Materie extrahiert werden konnten, während sich die anorganische Chemie mit der „toten“ Materie befasste.

Heute werden der organischen Chemie alle Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate mit den Heteroelementen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, herkunftsunabhängig, zugeordnet. Alle anderen Verbindungsklassen werden der anorganischen Chemie zugeordnet.

Die Biochemie befasst sich mit den Vorgängen in lebenden Organismen, allerdings wurden hier lange Zeit vor allem organische Stoffklassen betrachtet. In den 1960er Jahren führten technische Verbesserungen der analytischen Nachweisverfahren zum Verständnis um die Bedeutung anorganischer Elemente in biologischen Prozessen. Aus dieser Erkenntnis heraus konnte sich die bioanorganische Chemie als hochgradig interdisziplinärer Fachbereich entwickeln.

Von allen heute bekannten Enzymen enthalten ca. 50 % Metallionen, die oftmals von essentieller Bedeutung für die Funktion sind. Beispiele für Metallionen in biologischen Systemen sind:

- Metalloenzyme, z.B. Oxidasen und Hydrolasen
- nichtenzymatisch wirkende Metalloproteine wie Hämoglobin
- Vitamine, Coenzyme, Hormone, Nucleinsäuren, Antibiotika
- Biominerale, wie Knochen, Zähne, Korallen, Perlen^[2]

Neben Untersuchungen zum Vorkommen von anorganischen Elementen in natürlichen Systemen beschäftigt sich die bioanorganische Chemie mit der Toxizität von anorganischen Spezies, mit Transport- und Speicherungsprozessen von Metallionen in biologischen Systemen^[1], mit dem Einsatz von anorganischen Verbindungen zu medizinischen Zwecken

und mit der Übertragung natürlicher Aktivierungs- und Katalyseprozesse auf technische Anwendungsbereiche.

Biologische Vorgänge verfügen auf Grund des evolutionären Selektionsdrucks über eine hohe Effizienz. Aktuelle bioanorganische Forschungsschwerpunkte befassen sich daher u.a. mit effizienten Methoden zur Aufnahme, Speicherung und Umwandlung von Energie oder mit Methoden zur katalytischen Aktivierung von kleinen und reaktionsträgen Molekülen unter milden Reaktionsbedingungen. Da Biokatalysatoren selektive Synthesen mit hohen Ausbeuten bei gleichzeitiger Minimierung von Nebenprodukten ermöglichen, ist man bestrebt, diese Katalysatorsysteme auch großtechnisch nutzbar zu machen.

Eine wichtige Arbeitstechnik der bioanorganischen Chemie ist die Synthese und Charakterisierung von Modellkomplexen, die über ähnliche strukturelle, spektroskopische und reaktive Eigenschaften verfügen wie ihre natürlichen Vorbilder.^[2] Da die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften großer Biomoleküle auf Grund ihrer Komplexität oftmals schwierig ist, werden hier Modellverbindungen eingesetzt^[1]. Des Weiteren sollen Modellkomplexe helfen, komplexe Reaktionsmechanismen biologischer Vorgänge aufzuklären.^[3]

Die Annäherung an die natürlich vorkommende Zielverbindung erfolgt in mehreren Schritten. Die spektroskopischen Eigenschaften der natürlich vorkommenden Metalloenzyme werden insbesondere von der ersten Koordinationssphäre bestimmt, sodass die Modellierung der direkten Koordinationsumgebung mit Hilfe von synthetischen Liganden der erste Schritt bei der Darstellung von Modellkomplexen ist. Im zweiten Schritt erfolgt die Darstellung eines qualitativen Modells, welches auch das Reaktionsverhalten simuliert, dass oftmals Parallelen zu technischen Prozessen aufweist. Damit sind diese schwierig zu entwickelnden Modellsysteme insbesondere auch für die Entwicklung effizienter Katalysatorsysteme von größter Bedeutung. Der dritte, noch seltener realisierte Annäherungsschritt an das natürliche Vorbild ist die quantitative Simulation der Reaktivität in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeiten, Katalysewirkung und Substratspezifität^[2]. Ein Beispiel für einen Modellkomplex, der die katalytischen und reaktiven Eigenschaften des natürlichen Vorbilds modelliert, wurde 2013 von *S. Herres-Pawlis et al.*^[4] veröffentlicht. Der synthetisierte Kupferkomplex katalysiert die Hydroxylierung von phenolischen Substraten und verfügt über katalytische Eigenschaften analog zum zweikernigen Kupferenzym Tyrosinase.^[4]

1.2 Kupfer in biologischen Systemen

Das auch als Münzmetall bezeichnete, diamagnetische Halbedelmetall Kupfer steht mit seinem schweren Homologen Silber und Gold in der 11. Gruppe des PSE. Kupfer ist ein guter thermischer und elektrischer Leiter, außerdem sehr korrosionsbeständig. Als relativ häufiges Metall ist Kupfer mit $1 \cdot 10^{-2}$ Gew. % am Aufbau der Erdkruste beteiligt.^[5] Da es nur in sehr geringem Maße gediegen vorkommt, wird es großtechnisch durch Rösten von Kupferkies (CuFeS_2) und anschließende Raffination gewonnen^[6]. Bei der Kupfergewinnung aus Cu-armen Erzen kann das sogenannte „Bioleaching“ eingesetzt werden, bei dem schwerlösliche Cu-Salze mit Hilfe des Mikroorganismus *Thiobacillus ferrooxidans* in Lösung gebracht werden^[7]. Mit diesem Verfahren wird fast ein Viertel des weltweit gewonnenen Kupfers erzeugt^[8].

Die stabilen Oxidationsstufen von Kupfer sind Cu(I) (d^{10}) und Cu(II) (d^9), wobei Cu(II) in wässrigem Medium aufgrund der hohen Hydrationsenthalpie stabiler ist. Unter Verwendung starker Oxidationsmittel ist aber auch die Synthese von Cu(III)- und Cu(IV)-Verbindungen möglich^[5].

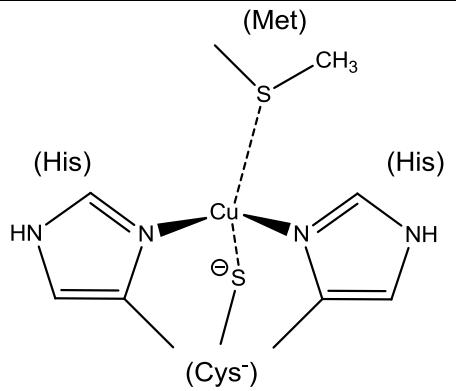
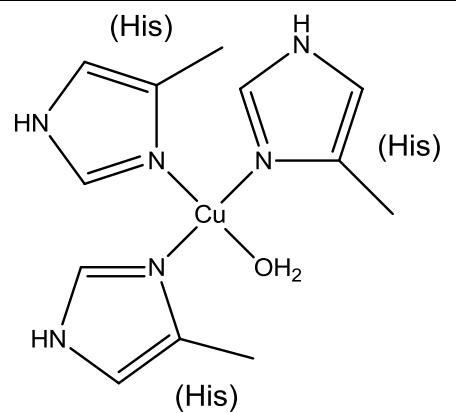
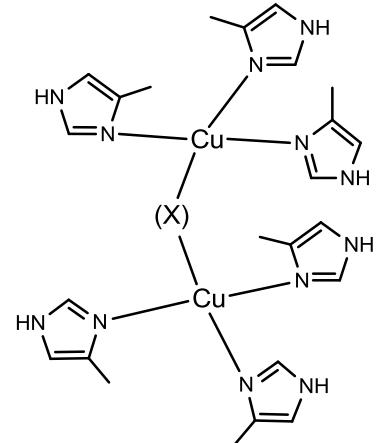
Durch die d^{10} -Elektronenkonfiguration und der damit einhergehenden Abwesenheit von Ligandenfeldeffekten ist Cu(I) sehr flexibel bezüglich Koordinationszahl und -geometrie^[9]. Die möglichen Koordinationszahlen reichen von zwei (linear) über drei (trigonal-planar) bis vier (tetraedrisch)^[5] mit einem Stabilitäts optimum zwischen drei und vier^[9]. Dabei werden bevorzugt Liganden mit weicheren Donorfunktionen wie $\text{R}_3\text{P}^{[10]}$, $\text{R}_2\text{S}^{[11]}$ oder $\text{RS}^{[12]}$ aber auch ungesättigte Stickstoffsysteme koordiniert.

Cu(II) als Ion mit d^9 -Elektronenkonfiguration bevorzugt dagegen Liganden mit Stickstoffdonorfunktion, die Koordination von neutralen S- oder P- Donorzentren führt zur Bildung von labilen Komplexen. Cu(II) unterliegt dem Jahn-Teller-Effekt, sodass die axialen Bindungen im Oktaeder verlängert sind. Daraus resultieren für Cu(II)-Komplexe quadratisch-bipyramidale, quadratisch-pyramidale und quadratisch-planare Koordinationsgeometrien^[13].

In biologischen Systemen haben Kupferionen oftmals mit Eisenionen vergleichbare Funktionen. Während Eisen jedoch bevorzug Tetrapyrrole als Liganden koordiniert, haben Cu(I) und Cu(II) große Affinität zur Koordination von Histidin. Die Koordination erfolgt über Imidazol-Funktionen. Das Redoxpotential von Cu(I/II) liegt zwar etwas höher als das Potential von Fe(II/III), aber noch im biologisch relevanten Bereich^[2]. Cu(III) ist in biologischen Systemen aufgrund des stark positiven Redoxpotentials allerdings kaum zu erreichen^[13].

Neben einer Einteilung nach funktionellen Kriterien als Elektronentransportproteine oder am Sauerstoffmetabolismus beteiligte Proteine können die Kupferzentren anhand von strukturellen und spektroskopischen Kriterien eingeteilt werden. Für die „klassischen“ Cu-Zentren ergeben sich drei Typen^[2], die in Tabelle 1.1 beschrieben sind.

Tab. 1.1: Aufbau und Eigenschaften klassischer Kupferzentren.

Charakteristische Koordination	Funktion, strukturelle und spektroskopische Charakteristika
Typ 1 	„blaues“ Kupferzentrum, z.B. Plastocyanin, Azurin; Übertragung von einem Elektron; Cu(II)-Form absorbiert im Bereich von 600 nm; $\epsilon > 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; LMCT-Übergang ($\text{S}^-(\text{Cys}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$); kleine $^{63,65}\text{Cu}$ -Hyperfeinkopplung; g-Anisotropie; Spindelokalisation ($\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{S}^-(\text{Cys})$) ^[2]
Typ 2 	Normales, „nichtblaues“ Kupferzentrum, Oxidasen (z.B. Galactose-Oxidase, Amin-Oxidase) und Oxygenasen (z.B. Tyrosinase); Aktivierung von O_2 aus dem Cu(I)-Zustand im Zusammenspiel mit org. Coenzymen; planar, Jahn-Teller-Effekt für Cu(II); schwache Absorption für Cu(II), $\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; d→d-Übergänge ^[2]
Typ 3 	Kupfer-Dimer, Aufnahme von O_2 aus dem Cu(I)-Cu(I)-Zustand und Transport, z.B. Hämocyanin, Cu-Cu-Abstand $\geq 360 \text{ pm}$, Aufnahme von O_2 führt zu intensiven Absorptions (350 u. 600 nm; $\epsilon \approx 20000$ u. $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); LMCT-Übergänge ($\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$); antiferromagnetisch gekoppelte d ⁹ -Zentren, daher EPR-inaktiv ^[2]

Neben den klassischen Cu-Zentren, die auch mehrfach in einem Protein zu finden sein können, gibt es die „nicht-klassischen“ Kupferzentren^[2] (siehe Tab. 1.2).

Tab. 1.2: Aufbau und Eigenschaften „nichtklassischer“ Kupferzentren.

Charakteristische Koordination		Funktion, strukturelle und spektroskopische Charakteristika
Typ (2+3)-Trimer		Dreikernig; Aktivierung von O ₂ ; Oxidase-Funktion in Pflanzen (Ascorbat-Oxidase, Laccase); intensive Absorptionen durch LMCT (O ₂ ²⁻ →Cu(II)); EPR-Parameter für Cu(II) ^[13]
Cu_A		Zweikernig; reversible Übertragung von Elektronen; N ₂ O-Reduktase und Cytochrome-c-Oxidase, beide Cu verzerrt-tetraedrisch umgeben, gemischtvalenter Zustand (Cu(I)Cu(II)); Cu-Cu-Abstand 240-250 pm, Absorption im nahen IR-Bereich, sehr kleine C-Hyperfein-Aufspaltung, niedriger g-Faktor ^[13]
Cu_Z		Vierkerniger Cluster; Reduktion von N ₂ O→N ₂ (Denitrifikation); vermutlich gemischtvalenter Grundzustand ((Cu(II) ₁ -Cu(I) ₃); DFT u. ESR: Spin = 1/2; katalyt. aktive Spezies: Cu(I) ₄ ; μ ₄ -Sulfid verzerrt-tetraedrisch koordiniert; starke Cu _Z -N ₂ O-Rückbindung ^[14]
MT-Cu	Verschiedene Zentren	Ein- bis mehrkernig, auch Cluster; Regulierungs-, Speicher-, und Transportformen, z.B. CuP2, Metallothionein (MT) u. Cu-Transport-ATPase; cysteinreiche Bindungszentren ^[13]

1.3 Cu,Zn-Superoxid-Dismutase

Superoxid-Dismutasen (SOD) sind Enzyme, die die Disproportionierung („Dismutation“) des beim Stoffwechsel von O₂ entstehenden radikalischen Zellgifts O₂^{·-} zu O₂ und H₂O₂ katalysieren. Zusammen mit den Katalasen, die H₂O₂ zu O₂ und H₂O abbauen, bilden die SODs einen Schutz vor den toxischen Abbauprodukten des O₂-Metabolismus^[2].

Die Einteilung der drei verschiedenen SODs erfolgt nach ihrem Übergangsmetall-Cofaktor im aktiven Zentrum des Enzyms. Aufgrund von Aminosäuresequenzanalysen wird davon ausgegangen, dass sich die SODs evolutionär aus zwei unterschiedlichen Stämmen entwickelt haben.

Die sehr nah verwandten Fe(III)SOD und die Mn(III)SOD findet man vor allem in Prokaryoten und einigen Pflanzenarten bzw. in der Matrix von Mitochondrien^[15].

Die Aminosäuresequenzen der Cu,Zn-SOD unterscheidet sich von den Sequenzen der oben genannten SOD^[16]. Cu,Zn-SODs finden sich im Zytosol von eukaryotischen Zellen und in den Chloroplasten, aber auch einige Bakterienarten verfügen über Cu,Zn-SODs^{[15], [16]}.

Vermutlich ist die Cu,Zn-SOD essentiell für alle O₂-metabolisierenden Zellen, es wurden aber auch SODs in Zellen gefunden, die unter anaeroben Bedingungen existieren, allerdings O₂ tolerieren. Nur streng anaerobe Zellen verfügen über keine SODs^[17].

In der Cu,Zn-SOD sind Cu(II) und Zn(II) über den deprotonierten, resonanzstabilisierten Imidazolring eines Histidins verbrückt^[2]. Im Katalysezyklus spielt der verbrückende Ligand eine essentielle Rolle bei der Weiterleitung von Protonen^[18]. Cu(II) ist quadratisch-pyramidal von drei weiteren Histidin-Liganden koordiniert, die fünfte axiale Koordinationsstelle wird temporär durch ein labil gebundenes H₂O besetzt. Zn(II) ist tetraedrisch verzerrt von zwei Histidinfunktionen und von der Carboxylatfunktion eines Aspartylrests umgeben^[2]. Während Cu(II) das aktive Zentrum des Enzyms darstellt, ist die Funktion von Zn(II) noch nicht abschließend aufgeklärt^[1]. Vermutlich hat Zn(II) vor allem stabilisierende Funktionen. Wird Zn(II) durch andere, zweiwertige Metallionen ersetzt, beeinflusst das die Reaktionsgeschwindigkeit kaum. Eine Entfernung von Cu(II) führt dagegen zum Verlust der Reaktivität des Enzyms^[19].

Der Mechanismus zur Disproportionierung von O₂^{·-} ist noch nicht vollständig aufgeklärt. O₂^{·-} wird mit Hilfe von elektrostatischen Wechselwirkungen über einen ca. 1.2 nm tiefen Kanal direkt zum aktiven Zentrum des Enzyms transportiert. Der Transport über elektrostatische Wechselwirkungen führt zu einer nahezu diffusionskontrollierten Umsetzung der Sauerstoffradikale^[2] und die Cu,Zn-SOD gehört mit einer maximalen

Reaktionsgeschwindigkeit von $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ zu den schnellsten Enzymen^[20]. Nach der Passage durch den Kanal wird ein Sauerstoffatom von O_2^\cdot direkt an Cu(II) gebunden, das zweite O-Atom geht eine Wasserstoffbrückenbindung mit der positiv geladenen Guanidiniumgruppe des Arginin ein. Cu(II) wird reduziert und im verbrückten Komplex durch ein Proton ersetzt. Cu(I) bleibt im Protein und koordiniert über die freie Koordinationsstelle ein weiteres Molekül O_2^\cdot , welches gleichzeitig durch eine Wasserstoffbrücke als (Hydro-)Peroxid an das Proton des Imidazolrings an den Zn(II)-Histidinkomplex gebunden ist. O_2^\cdot reagiert weiter zu H_2O_2 und wird aus dem Komplex abgespalten. Triebkraft für diese Reaktion ist vermutlich die Affinität des durch die Koordination von O_2^\cdot wieder zu Cu(II) oxidierten Kupfers, eine weitere stabile Bindung zu Histidin auszubilden^[21]. Der Katalysezyklus der Disproportionierung ist in Abb. 1.1 gezeigt.

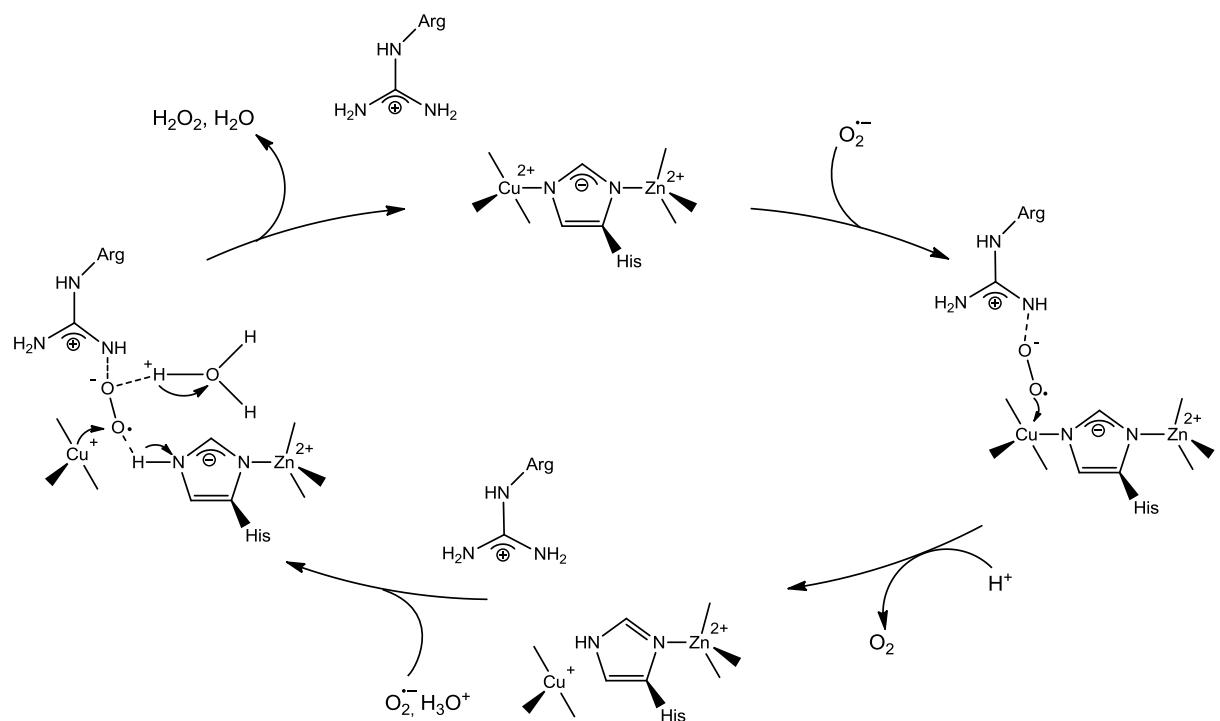


Abb. 1.1: Katalysezyklus der Entgiftung von O_2^\cdot -Radikalen durch die Cu,Zn-SOD^[22].

Insgesamt werden für einen Katalysezyklus zwei Protonen verbraucht, trotzdem ist die Reaktionsgeschwindigkeit über einen großen Bereich unabhängig vom pH-Wert^[22]. Durch ihre Fähigkeit radikalische Sauerstoffverbindungen, sogenannte *reactive oxygen species* (ROS), zu entgiften und zellschädigende radikalische Kettenreaktionen zu verhindern, bzw. zu unterbrechen, ist die Cu,Zn-SOD auch unter gesundheitlichen Gesichtspunkten von Interesse. So wird Cu,Zn-SOD bei entzündlichen Erkrankungen wie

der rheumatischen Arthritis als Therapeutikum eingesetzt. Durch die Einwirkung von ionisierender Strahlung werden im Körper große Mengen O₂-haltiger Radikale produziert, die durch die Gabe von Cu,Zn-SOD unschädlich gemacht werden können^[2]. Auch wenn ein Zusammenhang zwischen Alterungsprozessen und der Einwirkung von ROS auf die Zellen noch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, zeigten Tierversuche, dass die genetisch manipulierten *Drosophila melanogaster*-Fliegen durch eine erhöhte Anzahl an Cu,Zn-SODs und Katalasen eine gesteigerte mittlere Lebenserwartung hatten. Die Ausprägung struktureller und biochemischer Veränderungen, die dem Alterungsprozess zugeschrieben werden, war signifikant verringert. Ein ähnlicher Effekt konnte nicht beobachtet werden, wenn nur die Anzahl der Katalasen oder der Cu,Zn-SOD erhöht waren. Scheinbar ist für eine wirkungsvolle Entgiftung von zelltoxischen O₂-Spezies ein Zusammenspiel aus beiden Enzymen essentiell^[23].

1.4 Kupfer und neurodegenerative Erkrankungen

Kupfer gehört für den Menschen, aber auch für Pflanzen, Pilze, Tiere und viele Bakterien zu den essentiellen Spurenelementen, während es für viele Mikroorganismen toxisch ist. Im menschlichen Körper ist Cu mit durchschnittlich 80 bis 120 mg nach Fe und Zn das dritthäufigste Übergangsmetall^[24]. Die höchsten Kupferkonzentrationen finden sich in den Knochen und Muskeln^[25], im Gehirn und in der Leber. Der tägliche Kupferbedarf liegt bei 25 mg und wird durch die Nahrung abgedeckt. Fleisch, Fisch, Nüsse und Getreideprodukte enthalten besonders viel Kupfer^[26]. Die Resorption erfolgt im Magen-Darm-Trakt, während die Ausscheidung von Kupfer vor allem über Leber und Galle erfolgt^[27]. Der Transport der Cu(II)-Ionen erfolgt über verschiedene Transport-Proteine, wie den Chaperonen oder Metallothioneinen. Die Verteilung im Gewebe erfolgt über das Blut^[28], wobei der größte Teil der Ionen gebunden an Histidin oder Albumin vorliegt^[29]. Die Aufnahme aus dem extrazellulären Milieu erfolgt, nach Reduktion zu Cu(I) durch Reduktaseenzyme auf der Zelloberfläche, über das für Kupfer spezifische Transportprotein Ctr1. Metallochaperone, spezifische Transportproteine, liefern die Ionen zu den Cu-abhängigen Enzymen im Zytosol oder den Mitochondrien^[30].

Für den menschlichen Organismus kann sowohl ein Mangel, als auch ein Überschuss an Kupfer ernsthafte Konsequenzen haben^[31]. Symptome eines Cu-Mangels sind Anämie, Veränderungen an Knochen und Bindegewebe, eine gestörte Pigmentation, Ataxie und Anfälle^[25]. Ein Überschuss an Kupfer äußert sich durch Lebererkrankungen sowie

neurologische und psychiatrische Störungen, verursacht durch Schäden im Gehirn^[32]. Des Weiteren werden freie Cu(I)-Ionen mit der Produktion von ROS, welche Zellschäden wie Proteinoxidation und Lipidperoxidation verursachen, in Verbindung gebracht.

Vererbbare Erkrankungen mit einem gestörten Kupferstoffwechsel sind die Wilson'sche Krankheit und das Menke'sche Kraushaarsyndrom^[33]. Bei dem Menke'schen Kraushaarsyndrom, das erstmals 1962 beschrieben wurde^[27], kommt es durch eine Malabsorption in den Zellen des Darms zu einem Cu-Mangel. Dabei ist der Kupferspiegel im Blutserum stark abgesenkt^[25], während die Darmschleimhaut und die Nieren erhöhte Kupferkonzentrationen aufweisen^[27]. Symptome der Erkrankung sind Wachstumsverzögerungen, zerebrale Degeneration, Veränderungen der Haare und der Arterien^{[25], [27]}. Diese seltene Stoffwechselstörung (Häufigkeit 1:35000) ist nicht heilbar und führt unbehandelt nach drei bis fünf Jahren zum Tod. Durch parenterale Gabe von Kupfer kann ein Fortschreiten der Erkrankung verzögert werden^[25].

Bei der erstmals 1912 beschriebenen Wilson'schen Erkrankung kommt es zu einer anormalen Speicherung von Kupfer in Leber, Gehirn, Rückenmark, Nieren und der Hornhaut des Auges, während die Kupferkonzentration im Serum stark reduziert ist. Neben Gewebeschäden, bedingt durch die lokal stark erhöhten Konzentrationen an freien Kupferionen äußert sich diese Stoffwechselerkrankung durch verschiedene neurologische Auffälligkeiten. So verursacht die Erkrankung Sprachstörungen, Störungen im Bewegungsablauf und Verhaltensauffälligkeiten wie Angst, Jähzorn und Stimmungsschwankungen^[34] oder Depressionen. Es können aber auch epileptische Anfälle, Schlafstörungen und parkinsonartige Symptome mit ausgeprägtem Tremor auftreten. Aufgrund der oftmals uneindeutigen Symptome und der schwierigen medizinischen Diagnostik^[35] sterben ca. ein Drittel der Betroffenen unbehandelt vor dem 15. Lebensjahr. Bei einer frühzeitigen Behandlung mit kupferchelatisierenden Medikamenten und einer kupferarmen Diät können die Symptome der Erkrankung reduziert und die Lebenserwartung gesteigert werden^[34]. Mit einer Häufigkeit von $1:10^5$ bis $1:2 \cdot 10^5$ Betroffenen tritt die Wilson'sche Erkrankung selten auf^[25]. Einige Möglichkeit die Krankheit zu heilen, ist eine Lebertransplantation^[34].

Neben den beschriebenen Störungen des Kupferstoffwechsels werden Kupferionen mit weiteren neurodegenerativen Erkrankungen in Verbindung gebracht.

Bei der vererbaren Form der amyotrophen Lateralsklerose (ALS) mutiert das Gen, welches die Cu/Zn-Superoxid-Dismutase kodiert^[36], es wurden mehr als 50 verschiedene Mutationen mit dieser neurodegenerativen Erkrankung in Verbindung gebracht^[37]. Durch

die Mutationen verliert die Cu/Zn-SOD ihre ursprüngliche Funktion als Antioxidans^[38] und wirkt durch die vermehrte Produktion von freien Radikalen schädigend auf die Zellen. Die Einwirkung von freien Radikalen führt zu einer Schädigung des Muskelgewebes^[39] und somit zu einer Schwächung und zu einem Abbau der Muskulatur. Die Erkrankung führt meist innerhalb von drei Jahren nach Auftreten der ersten Symptome zum Tod.

Auch bei der Alzheimer'schen Erkrankung, einer fortschreitenden, neurodegenerativen Störung, die vor allem Menschen im höheren Alter betrifft und sich durch eine Demenz äußert^[40], gibt es Hinweise auf ein Zusammenspiel zwischen der Erkrankung und Kupferionen. So weist das Blut Erkrankter eine signifikant erhöhte Konzentration an Kupfer auf^[41].

Das Amyloid-Precursor-Protein (APP), dessen Funktion noch nicht abschließend aufgeklärt werden konnte, verfügt über ein Cu-Bindungszentrum im N-terminalen Bereich^[42]. Gebundenes Cu(II) wird zu Cu(I) reduziert, so dass eine Reduktase-Aktivität für die Funktion von APP prognostiziert werden kann^[43]. Begleitet wird die Reduktion von einer Oxidation der Cystein-Reste 144 und 158, wodurch eine neue Disulfidbindung innerhalb des Proteins entsteht^[44]. Cu(I) bleibt an APP gebunden und wird so an die Zelloberfläche und die Plasmamembran transportiert^[45]. Die Alzheimer'sche Erkrankung scheint APP zu stören und somit den Transportmechanismus zu unterbrechen oder verzögern, so dass eine schnelle Re-Oxidation von Cu(I) stattfindet, bei der H₂O₂ entsteht. Dabei kommt es zu einer Fragmentierung von APP und es entstehen sogenannte Amyloid-β-Peptide (Aβ)^[44], die zu unlöslichen Amyloid-Plaques polymerisieren und in verschiedenen Bereichen des Gehirns abgelagert werden. Cu(II) und Fe(III) wirken beschleunigend auf die Polymerisation der Peptide^[46]. Die Plaques sind in der Lage große Mengen Cu zu binden^[41]. Im Tierversuch konnte gezeigt werden, dass erhöhte Cu-Konzentrationen die Bildung von toxischen Amyloid-Plaques begünstigt und so für neuronale Schäden sorgt^[47]. Es gibt allerdings auch *in vitro* Studien, die keinen Effekt von Cu auf die Aggregation von Aβ beobachten konnten^[48], sodass nach derzeitigem Stand der Forschung noch nicht abschließend geklärt ist, in wie weit Cu-Ionen einen Einfluss auf die Entstehung und Entwicklung der Alzheimer'schen Erkrankung haben^[31].

1.5 Prion-Protein-Erkrankungen

Als Prion-Protein-Erkrankungen oder transmissible spongiforme Enzephalopathie (TSE) werden verschiedene übertragbare neurodegenerative Erkrankungen, die zu schwammartigen Veränderungen im Gehirn führen, bezeichnet^[49]. Erkrankungen dieser Art wurden beim Menschen, aber auch bei anderen Säugetieren beobachtet^[50], während Vögel, Fische, Amphibien und Schildkröten zwar über Prion-Proteine verfügen^[51], jedoch nicht an den damit verbundenen neurodegenerativen Störungen erkranken^[52]. Die Bezeichnung „Prion“ bezeichnet den auslösenden Faktor der neurodegenerativen Erkrankungen und ist eine Abkürzung für „proteinaceous, infectious particles“, welche durch *S. B. Prusiner* geprägt wurde^[53]. Tabelle 1.3 gibt eine Übersicht über die Formen der Prion-Erkrankungen bei unterschiedlichen Spezies.

Tab. 1.3: Prion-Protein-Erkrankungen bei verschiedenen Säugetier-Spezies.

Spezies	Erkrankung
Mensch	Kuru, Creutzfeld-Jakob-Krankheit (CJD, verschiedene Formen), Gerstmann-Sträussler-Scheinker-Syndrom (GSS), tödliche familiäre Schlaflosigkeit (FFI)
Schafe, Ziegen	Scrapie
Rinder	Bovine spongiforme Enzephalopathie (BSE)
Wildlebende Elche, Hirsche	Chronic Wasting Disease (CWD)
Nerze (nur in Farmen)	CWD

Des Weiteren wurden Prion-Erkrankungen auch bei Zoo- und Hauskatzen und bei in Zoos lebenden Wiederkäuern und Affen, insbesondere in Großbritannien und Frankreich beobachtet. Die Infektion erfolgte vermutlich über verunreinigtes Futter, da seit einem Verbot der Verarbeitung von Nervengewebe nur noch ein Fall dokumentiert wurde^[54].

Scrapie bei Schafen ist bereits seit 200 Jahren bekannt, die Übertragung durch Ansteckung konnte erstmals vor über 100 Jahren beobachtet werden^[49]. Die CWD wurde bis jetzt nur bei wildlebenden Hirschen und Elchen in den USA und auf Nerzfarmen beobachtet^[54]. Die ersten Fälle unter wildlebenden Säugetieren wurden in den 1960er Jahren dokumentiert^[55], der Ursprung der Erkrankung blieb ungeklärt^[56]. Zu den Infektionen auf Pelztierfarmen kommt es

seit Ende der 1940er Jahre. Betroffen waren Farmen in den USA, Finnland, Russland, Westdeutschland und Kanada^[57]. Symptomatisch äußert sich die CWD bei Elchen und Hirschen durch Gewichtsverlust, Verhaltensveränderungen und Veränderungen der Körperhaltung (hängende Ohren, gesenkter Kopf)^[58]. Nerze zeigen Muskelzittern und Verhaltensauffälligkeiten wie zwanghaftes Beißen und erhöhte Aggressivität^[54].

BSE bei Rindern trat insbesondere in 1990er Jahren epidemisch in Großbritannien auf. Vermutlich waren etwa 1 Mio. Rinder betroffen, bis 1997 sind mehr als 160000 Milchkühe an BSE gestorben^[59]. Da die Inkubationszeit von BSE im Mittel fünf Jahre beträgt, die Rinder aber schon nach zwei bis drei Jahren schlachtreif sind, brach die Erkrankung oftmals nicht aus^[60] und konnte so unerkannt weiter verbreitet werden, da es bis jetzt keine Möglichkeit gibt, lebende Tiere auf eine Infektion mit BSE zu testen^[61]. Als Ursache für die BSE-Epidemie konnte mit Proteinen aus den Innereien von Schafen, Rindern, Schweinen und Hühnern angereichertes Tierfutter ermittelt werden^[62].

Menschen sind relativ selten von Prion-Protein-Erkrankungen betroffen, insgesamt sind TSEs für 0.1 Todesfälle unter einer Mio. Todesfällen verantwortlich. Dabei ist die Creutzfeld-Jakob-Krankheit in 85 % aller Fälle von menschlichen TSE zu beobachten^[50]. Da eine Diagnose jedoch schwierig ist und erst post mortem gestellt werden kann, gibt es möglicherweise eine hohe Zahl unentdeckter Fälle von menschlichen Prion-Protein-Erkrankungen^[63]. Die in jedem Fall tödlichen, weltweit zu beobachtenden^[64] menschlichen TSEs können anhand ihrer Übertragungsmechanismen in drei Gruppen eingeteilt werden.

Prion-Protein-Erkrankungen können vererbt werden, durch verschiedene äußere Faktoren erworben werden oder spontan ohne erkennbare Ursache auftreten^[49]. Neben der vererbaren (familiären) Creutzfeld-Jakob-Krankheit (*fCJD*), die erstmals 1924 durch *W. R. Kirschbaum* beschrieben wurde^[65], gehören auch das Gerstmann-Sträussler-Scheinker-Syndrom (GSS) und die tödliche familiäre Schlaflosigkeit zu dieser Gruppe der TSEs. Die Krankheiten unterscheiden sich in ihrer klinischen und pathologischen Ausprägung und durch das Alter, in dem die ersten Symptome auftreten^[49]. Als Ursache der autosomal-dominant vererbaren^[66] Erkrankungen konnten bisher über 30 verschiedene Punkt- und Insertionsmutationen des Prion-Protein-Gens (PRNP) ermittelt werden. Bei den Punktmutationen kommt es zum Austausch von verschiedenen Aminosäuren, während durch Insertionen bis zu neun zusätzliche kupferkoordinierende Octarepeat-Regionen im Protein ausgebildet werden^[64].

Die Symptome der fCJD treten meist zum Ende des fünften Lebensjahrzehnts auf, allerdings wurden auch Fälle von älteren oder jüngeren Betroffenen dokumentiert. Von den ersten Symptomen bis zum Tod vergehen zwei Monate bis zwei Jahre, wobei auch hier deutliche Abweichungen möglich sind. Symptome der Erkrankung sind neben einer schnell fortschreitenden Demenz, Störungen im Bewegungsablauf, Muskelzittern, Sprachstörungen, mit Reizbarkeit einhergehende Depressionen und ein abnormales Verhalten. Wie bei allen Prion-Protein-Erkrankungen zeigen die Gehirne von Betroffenen schwammartige Neurodegenerationen und eine ausgeprägte Gliose der Großhirnrinde^[49].

Das Gerstmann-Sträussler-Scheinker-Syndrom (GSS) gehört zu den sehr seltenen Erkrankungen, es wird geschätzt, dass es einen bis zehn Fälle pro 100 Mio. Menschen gibt. Die Erkrankung äußert sich durch fortschreitende Demenz und Ataxie, im Gehirn kommt es neben der spongiformen Neurodegeneration zur Ablagerung von charakteristischen Plaques. Das GSS führt ein bis zehn Jahre nach Auftreten der ersten Symptome zum Tod^[66]. Neben der vererbaren Form des GSS gibt es Hinweise auf eine spontan, ohne erkennbare Ursache auftretende Art dieser neurodegenerativen Erkrankung^[67].

Die familiäre, tödliche Schlaflosigkeit (FFI) gehört ebenfalls zu den seltenen Erkrankungen. Erste Symptome treten im Alter von 20 bis 72 Jahren auf, zumeist macht sich diese Erkrankung aber im fünften Lebensjahrzehnt bemerkbar^[49]. Sie verläuft immer tödlich, wobei entweder ein sehr schneller Krankheitsverlauf möglich ist, oder eine verzögerte Pathogenese^[68]. Neben kognitiven Störungen wie Gedächtnisverlust, Sprach- und Konzentrationsstörungen äußert sich die FFI vor allem durch einen gestörten Schlafrhythmus bzw. durch eine manifestierte Schlaflosigkeit, die auch mit starken Hypnotika nicht behandelt werden kann. Des Weiteren kommt es zu Halluzinationen, phasenweiser Verwirrung, Ataxie, spastischen Lähmungen, Inkontinenz und Impotenz.

Zu den erworbenen TSEs gehört die lokal auf Papua Neuguinea beschränkte Erkrankung Kuru. Seit der Entdeckung dieser Erkrankung 1957^[69] wurden mehr als 2700 Fälle unter den Eingeborenen von der Volksgruppe der „Fore“ dokumentiert. Als Ursache dieser Erkrankung gilt der rituelle Kannibalismus. Die mittlere Inkubationszeit beträgt zwölf Jahre, durch eine Eindämmung des Kannibalismus konnten die Fallzahlen drastisch reduziert werden. Im Gegensatz zu anderen menschlichen Prion-Erkrankungen wurde bei Kuru keine fortschreitende Demenz beobachtet, auch fehlen die neurologischen Symptome^[70]. Die Gehirne von an Kuru Verstorbenen wiesen allerdings sowohl die charakteristischen Plaqueablagerungen als auch Läsionen auf^[71].

Der erste Fall einer iatrogenen, also durch eine ärztliche Behandlung erworbenen, Infektion mit CJD wurde 1974 im Zusammenhang mit einer Hornhauttransplantation beschrieben^[72]. Neben dem Übertragungsweg durch Transplantationen sind aber auch Infektionen durch nicht ausreichend sterilisiertes OP-Besteck bei neurochirurgischen Eingriffen^[73] und durch die Injektion von Wachstumshormonen, die aus der Hirnanhangdrüse Verstorbener gewonnen wurden dokumentiert^[70]. Insgesamt wurden über 200 Fälle von an CJD Erkrankten weltweit in Zusammenhang mit der Gabe von Wachstumshormonen ermittelt^[74]. Die klinische Ausprägung der iatrogenen CJD unterscheidet sich von der spontanen CJD. So werden vor allem fortschreitende Sprach- und Koordinationsstörungen und unkontrolliertes Muskelzittern beobachtet, während sich eine Demenz nur selten und zum Ende der Erkrankung manifestiert^[70]. 196 Fälle von iatrogener CJD können mit neurochirurgischen Behandlungen in Zusammenhang gebracht werden, die meisten (63 %) wurden in Japan beobachtet^[74]. Durch eine Verbesserung der Sterilisation von Operationsinstrumenten und der Verwendung von synthetischen Hormonen bzw. vorherigen Tests auf TSE konnte das Risiko für eine iatrogene Infektion mit CJD minimiert werden^[75].

Im Zusammenhang mit den vermehrten Fällen von BSE bei Rindern wurde eine neue Form der erworbenen CJD beim Menschen beobachtet (variant CJD, vCJD). Im Gegensatz zu den vererbaren und spontan auftretenden Varianten der Erkrankung sind hier auffallend oft junge Menschen betroffen^[73]. Das Durchschnittsalter der Verstorbenen liegt bei 29 Jahren. Die Ansteckung erfolgte über den Konsum von infiziertem Rindfleisch^[70], wahrscheinlich in den 1980er Jahren^[76]. Da der genaue Zeitpunkt der Infektion nicht zu bestimmen ist, kann keine Inkubationszeit bestimmt werden^[70]. Die ersten Erkrankungen wurden 1995 und 1996 in Großbritannien dokumentiert^[77], bis 2003 sind 135 Fälle dieser atypisch verlaufenden Variante der CJD in GB ermittelt worden^[78]. Neben dem deutlich geringeren Alter der Betroffenen fielen der längere Krankheitsverlauf und die starke Ausprägung der psychiatrischen Symptomatik auf. Auffällig war auch die ungewöhnlich starke Ablagerung von Plaques in den post mortem untersuchten Gehirnen.

Die spontane Form der CJD tritt mit einem Fall pro $2 \cdot 10^6$ Menschen weltweit sehr selten auf. Die Betroffenen sind durchschnittlich 55 bis 60 Jahre alt und versterben innerhalb von einem bis zwei Monaten nach Auftreten der ersten Symptome. Die Ursache für eine spontane Entwicklung dieser Form der CJD ist noch nicht abschließend ermittelt^[70].

Als Auslöser aller Prion-Protein-Erkrankungen gilt die Umwandlung der normalen, nicht pathogenen Form des Proteins (PrP^c) in die pathogene Scrapie-Form (PrP^{SC}), wobei sich nur

die Proteinstruktur, nicht aber die Aminosäurezusammensetzung verändert^[82]. Es gibt drei Theorien zur pathogenen Wirkung von PrP^{SC}. Die loss-of-function-Theorie geht davon aus, dass PrP^C durch die Umwandlung seine neuroprotektive Wirkung verliert und es durch vermehrten oxidativen Stress zur Neurodegeneration kommt. Die gain-of-function-Theorie geht von neuen, toxischen Eigenschaften für PrP^{SC} aus, während die subversion-of-function-Theorie besagt, dass die neuroprotektive Wirkung von PrP^C durch die Umwandlung zu einer schädigenden Wirkung wird^[79]. Die Strukturänderung macht sich durch eine signifikante Erhöhung des β -Faltblatt-Anteils bemerkbar (siehe Abb. 1.2). So besteht PrP^C nur zu etwa 3 % aus β -Faltblattstrukturen, bei PrP^{SC} erhöht sich der Anteil auf über 40 %.

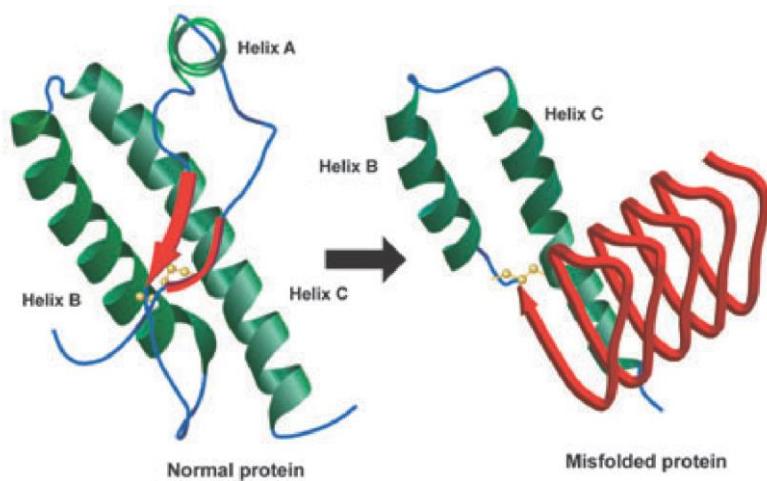


Abb. 1.2: Vergleich der Tertiärstrukturen von PrP^C und PrP^{SC}^[74] (rot: β -Faltblatt-Strukturen).

Die autokatalytische Umwandlung von der normalen in die pathogene Proteinstruktur gilt als der kritische Faktor, der zu der Akkumulation von PrP^{SC}-Oligomeren und in der Konsequenz zur spongiformen Neurodegeneration mit ihren gesundheitlichen Folgen führt. PrP^{SC} scheint als Monomer nicht stabil zu sein^[80]. Da PrP^C normaler Bestandteil des Gewebes ist und vor allem im zentralen Nervensystem lokalisiert ist^[50], stören die PrP^{SC}-Oligomere verschiedene Transportprozesse, behindern die Synapsen und schädigen die Zellmembran^[80]. Thermodynamisch ist PrP^{SC} die stabile Form des Prion-Proteins, allerdings verläuft die Umwandlung auf Grund der hohen Aktivierungsenergie sehr langsam. PrP^C ist zwar nur metastabil, allerdings wird eine Umwandlung durch die stabilisierende Lipidmembran erschwert^[81]. Der Abbau von PrP^C erfolgt über Proteinase K, auch PrP^{SC} wird im Bereich des Rests 90 geteilt, verliert dadurch aber nicht seine Infektiosität^[50]. Ein genauer Mechanismus für die Umwandlung von PrP^C zu PrP^{SC} ist noch nicht bekannt, es gibt allerdings einige

Faktoren die bei dem Umwandlungsprozess eine Rolle spielen könnten. Möglich wäre eine Oxidation der Methioningruppen von PrP^C zum Sulfoxid. Während Methionin stabilisierend auf α -Helix-Strukturen wirkt, stabilisiert Sulfoxid β -Faltblatt-Strukturen. Computersimulationen konnten zeigen, dass die Oxidation von Met206 und 213 die Stabilität im C-Terminus reduzieren würde^[83]. Möglich ist auch ein Templat-Mechanismus, bei dem das erste PrP^{SC} die Umwandlung weiterer Proteine induziert^[71]. Möglicherweise wird die Umwandlung auch durch die Koordination von Metallionen ausgelöst^[82]. Gehirne, in den PrP^{SC} gefunden wurde, weisen abnormale Konzentration von Cu, Zn und Mn auf. Allerdings konnte bislang noch nicht abschließend ermittelt werden, ob diese Konzentrationsveränderungen die Ursache oder eine Folge der Umwandlung von PrP^C zur pathogenen Isoform ist^[84].

Zwar gibt es derzeit noch keine medikamentöse Therapie um die Umwandlung von PrP^C zu PrP^{SC} aufzuhalten, zu verzögern oder rückgängig zu machen, allerdings konnten in den letzten Jahren einige vielversprechende Ansätze für die Entwicklung von Medikamenten gemacht werden^{[73], [85]}. Zu den vielversprechenden Stoffklassen in der Therapie von Prion-Protein-Erkrankungen gehören die monoklonalen Antikörper, die im Tierversuch zu einer deutlichen Verzögerung des Krankheitsverlaufs führten und die Konzentration von PrP^{SC} reduzieren konnten^[86]. Zyklische Tetrapyrrole mit verschiedenen Substituenten (für Beispiele siehe Abb. 1.3) und deren Metallkomplexe mit Ionen wie Fe(III), Mn(III), Cu(II), Zn(II) oder Ni(II) sorgten *in vitro* für eine Inhibierung von PrP^{SC} und verlängerten im Tierversuch die Inkubationszeiten signifikant, allerdings nur, wenn die Tetrapyrrole direkt nach der Infektion gegeben wurden. Da der genaue Infektionszeitpunkt in den meisten Fällen nicht bekannt ist, ist der Einsatz dieser Stoffklasse derzeit noch nicht wirkungsvoll^[87]. In zellfreier Umgebung konnten auch einige Peptide die Umlagerung von PrP^C zur pathogenen Isoform verhindern und bereits bestehende Aggregate von PrP^{SC} verkleinern. Problematisch sind hier aber noch die Cytotoxität der Peptide und der 2000-fache Überschuss, der für eine effektive Wirkung benötigt wird^[88]. Wichtigste Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz als Anti-Prionen-Wirkstoff ist die Überwindung der Blut-Hirn-Schranke^[89].

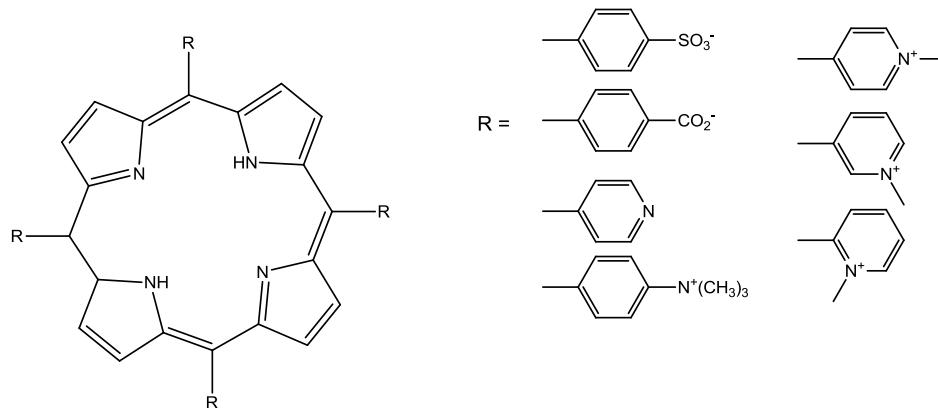


Abb. 1.3: Tetrapyrrol-Derivate als potentielle Wirkstoffe zur Behandlung von Prion-Protein-Erkrankungen^[87].

Derzeit befinden sich einige Wirkstoffe, die diese Schranke überwinden können, allerdings bisher bei anderen Indikationen eingesetzt wurden, in der Erprobung. Ein Beispiel ist die Stoffklasse der Phenothiazine, tricyclische Verbindungen mit aliphatischer Seitenkette am mittleren Ring. Wirkstoffe aus dieser Stoffklasse, wie Chlorpromazin oder Quinacrin, sind schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt und werden erfolgreich bei Schizophrenie, Psychosen oder Malaria eingesetzt^[90].

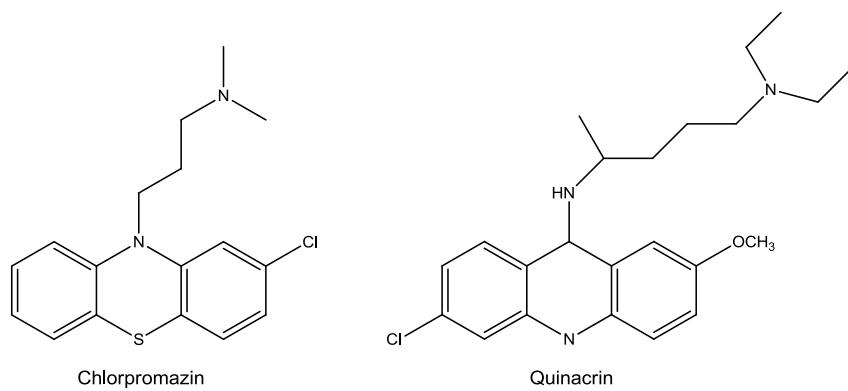


Abb. 1.4: Wirkstoffe als der Stoffklasse der Phenothiazine^[90].

Eine weitere Schwierigkeit bei der Behandlung von TSEs ist, dass nur die vererbaren Formen vor Krankheitsausbruch durch Gentests nachgewiesen werden können. Treten die Symptome der TSE auf, sind das zentrale Nervensystem und das Gehirn schon im höchsten Maße irreversibel geschädigt^[89].

1.5.1 Aufbau und Funktion des Prion-Proteins

Das Prion-Protein, welches im Endoplasmatischen Retikulum synthetisiert wird^[91], ist ein Glycoprotein, das auf der Zelloberfläche lokalisiert ist. Es ist aus einer Polypeptidkette, bestehend aus 209 Aminosäuren aufgebaut und lässt sich in zwei Bereiche unterteilen. Die strukturierte C-terminale Region besteht aus den Resten 121 bis 231, der unstrukturierte, flexible N-Terminus umschließt die Reste 23 bis 120^[92] (siehe Strukturmodell in Abb. 1.5). Innerhalb des N-terminalen Bereichs befinden sich je nach Spezies vier bis fünf Octarepeat-Einheiten (OCT, Reste 57 bis 90), die wahrscheinlich von essentieller Bedeutung für das Protein sind^[50]. Der OCT ist eine sich wiederholende Abfolge von acht Aminosäuren. Im menschlichen Prion-Protein hat der OCT die Sequenzabfolge Pro-His-Gly-Gly-Gly-Trp-Gly-Gln^[92]. Nach der letzten OCT-Sequenz folgt der amyloidogenen Bereich, der an den C-Terminus anschließt^[85]. Das Prion-Protein ist in der Lage, zweiwertige Metallionen, insbesondere Cu(II), zu koordinieren. Im gesamten Protein gibt es vier verschiedene Bereiche in denen Cu(II) koordiniert werden kann. Vier Bindungsstellen befinden sich in den OCTs, zwei weitere Bindungsstellen befinden sich im amyloidogenen Bereich (His96 und His111), innerhalb des C-terminalen Bereichs können zwei weitere Kupferionen koordiniert werden (wahrscheinlich im Bereich von His177 und His187). Weitere, derzeit noch nicht genauer spezifizierte Bindungszentren können bei stark erhöhten Konzentrationen Cu(II) binden^[93]. Im N-terminalen Bereich führt eine Koordination von Metallionen zu einer Verringerung der Flexibilität^[85]. Ein Sequenzvergleich mit den Bindungszentren anderer Cu-koordinierenden Proteinen, wie die Cu,Zn-SOD zeigt kaum Gemeinsamkeiten^[94].

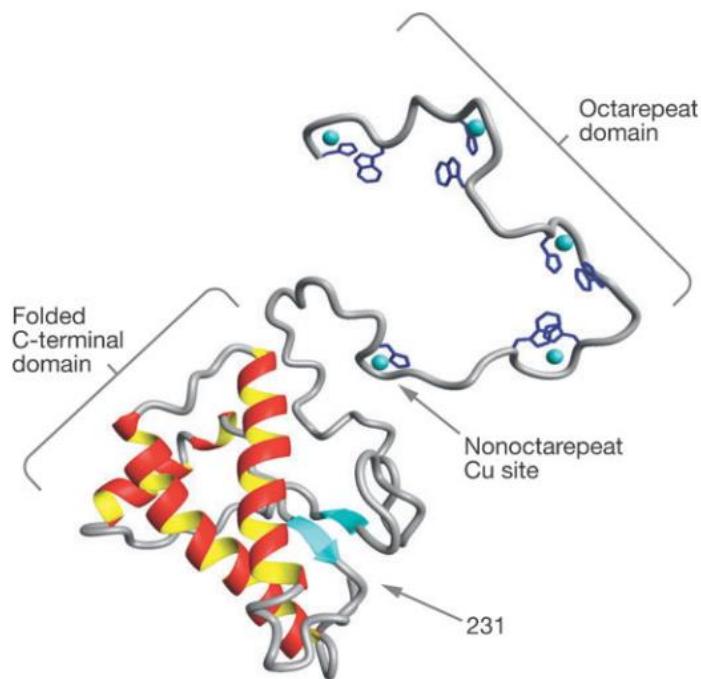


Abb. 1.5: Strukturmodell des Prion-Proteins mit Cu-Koordination innerhalb und außerhalb der Octarepeat-Region^[106].

Während es eine Kristallstruktur eines Dimers des rekombinierten menschlichen PrP^C gibt^[95], ist die Struktur von PrP^{SC} wegen der Neigung zur Bildung von größeren Aggregaten noch nicht abschließend aufgeklärt. Wahrscheinlich existiert PrP^{SC} in mehreren Isoformen, die sich in ihrer Sekundärstruktur unterscheiden^[80]. PrP^{SC} koordiniert ebenfalls zweiwertige Metallionen^[84].

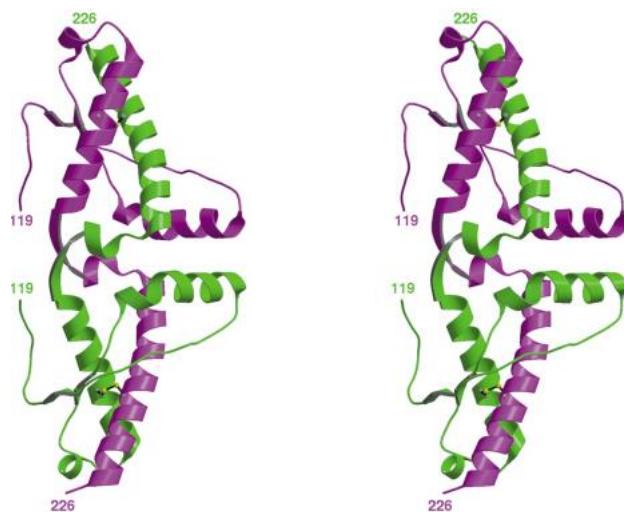


Abb. 1.6: Tertiärstruktur des dimeren menschlichen Prion-Proteins nach der Kristallstruktur von Yee et al. Die unterschiedlichen Peptidketten sind grün und violett dargestellt^[95].

Die Funktion des Prion-Proteins in der Zelle konnte bisher noch nicht zweifelsfrei bestimmt werden^[53]. 1999 schien bewiesen, dass das Prion-Protein über eine Dismutase-Aktivität ähnlich der Cu,Zn-SOD verfügt^[96]. Allerdings konnte diese Aktivität noch nicht *in vivo* bewiesen werden. Bei der *in vitro* nachgewiesenen Aktivität sind experimentelle Schwächen aufgetreten. So lag die Kupferkonzentration beispielsweise nicht in einem physiologisch relevanten Bereich. Auch die im Vergleich zu anderen Cu-Proteinen geringe Kupferaffinität spricht gegen eine Funktion als SOD^[97]. PrP^C bildet nur mit Cu(II) stabile Komplexe, für eine Aktivität als SOD müsste allerdings auch Cu(I) koordiniert werden^[50]. Allerdings scheint PrP^C trotzdem eine Schutzfunktion der Zellen gegenüber oxidativem Stress zu haben. So zeigten genetisch manipulierte Mäuse ohne PrP^C (PrP⁰-Mäuse) im Tierversuch eine signifikant erhöhte Empfindlichkeit gegenüber freien Kupferionen und H₂O₂, daraus resultierte eine gestiegene Konzentration an Lipid-Peroxidationsprodukten^[98]. Allerdings verfügt PrP^C wahrscheinlich nur über einen indirekten Schutzmechanismus. So konnte für PrP^C ein Schutz vor Apoptose, dem programmierten Zelltod nachgewiesen werden. Ein Apoptose auslösender Faktor ist oxidativer Stress^[97]. Diese Schutzfunktion ist scheinbar durch die Octarepeat-Region gewährleistet^[99]. Wird diese Region durch genetische Manipulationen entfernt, geht die Anti-Apoptosewirkung verloren. Der C-terminale Bereich und damit die Bindung an die Zellmembran haben dagegen keinen Einfluss auf diese Schutzfunktion^[79].

PrP^C könnte allerdings auch eine Funktion beim Transport von Kupferionen haben. Denkbar wäre eine Analogie zum Eisentransportprotein Transferrin. Aber auch eine Rezeptorfunktion für Kupfer wäre aufgrund der Lokalisation auf der Zelloberfläche denkbar^[100]. PrP⁰-Mäuse haben eine stark erniedrigte Cu-Konzentration im Gehirn, die Konzentrationen anderer Metallionen liegen aber in den normalen Bereichen. Der niedrige Cu-Spiegel sorgt für eine Reduktion der Aktivität der Cu-Enzyme, wie der Cu,Zn-SOD und damit auch für eine vermehrte Oxidation von Lipiden^[101]. Da sich die PrP⁰-Mäuse aber zunächst ganz normal entwickeln, kann PrP^C nicht der Hauptkanal für den Cu-Transport sein^[102]. Allerdings konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der extrazellulären Cu-Konzentration zu einer vermehrten Synthese von PrP^C führt. Daher könnte PrP^C auch als Cu-Sensor oder Cu-Puffer fungieren^[103]. Möglich ist aber auch eine Funktion bei der Bildung und Erhaltung der Synapsen, da die PrP⁰-Mäuse mit fortschreitendem Alter Ataxien entwickeln und es zu einem Verlust von Neuronen kommt^[79]. Die Schutzfunktion von Neuronen durch PrP^C zeigt sich auch durch eine erhöhte Aktivität des Proteins nach Durchblutungsstörungen oder Verletzungen des Gehirns^[104].

Da sich PrP^C auf der Zelloberfläche befindet, ist auch ein Zusammenspiel mit transmembranen Proteinen zur Signalweiterleitung denkbar^[97]. Die Antigenzellen des angeborenen Immunsystems enthalten hohe Konzentrationen an PrP^C, somit könnte PrP^C auch eine Funktion bei der Abwehr von infektiösen Pathogenen haben^[64].

1.5.2 Kupferkoordination durch Prion-Proteine

Das Prion-Protein verfügt über verschiedene Cu-Bindungsstellen, von denen die OCT-Region innerhalb des N-terminalen Bereichs die am besten charakterisierte ist. Abbildung 1.7 zeigt Modelle der Cu-Koordination in der OCT-Region. Aber auch bei der Cu-Koordination innerhalb des OCT gibt es noch ungeklärte Aspekte, insbesondere beim Redoxverhalten^[105]. Der OCT-Bereich koordiniert Cu(II), während eine Cu(I)-Koordination nicht wahrscheinlich ist^[106]. Weitere zweiwertige Kationen wie Fe(II), Mn(II)^[107], Cd(II), Ca(II)^[93] oder Zn(II)^[107], können ebenfalls koordiniert werden, allerdings sind die Stabilitätskonstanten so niedrig, dass diese Koordinationsverbindungen unter physiologischen Bedingungen nicht zu beobachten sind. Während eine Koordination von Cu(II) innerhalb des OCT eine Strukturveränderung von PrP^C verursacht, hat die Koordination von anderen zweiwertigen Kationen nur einen geringen Einfluss auch die Konformation des Proteins^[93].

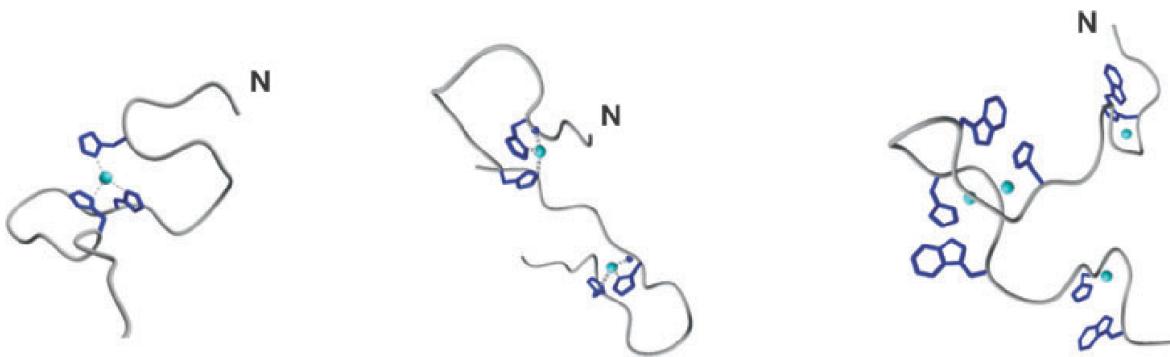


Abb. 1.7: Strukturmodelle der Cu-Koordination im OCT mit verschiedenen Bindungsmodi^[106].

Der OCT kann bis zu vier Cu(II)-Ionen koordinieren, wobei das erste Ion mit der größten Affinität gebunden wird^[107]. Die Koordination erfolgt abhängig vom pH-Wert und der Cu(II)-Konzentration mit verschiedenen Bindungsmodi, die Abb. 1.8 gezeigt sind^[108].

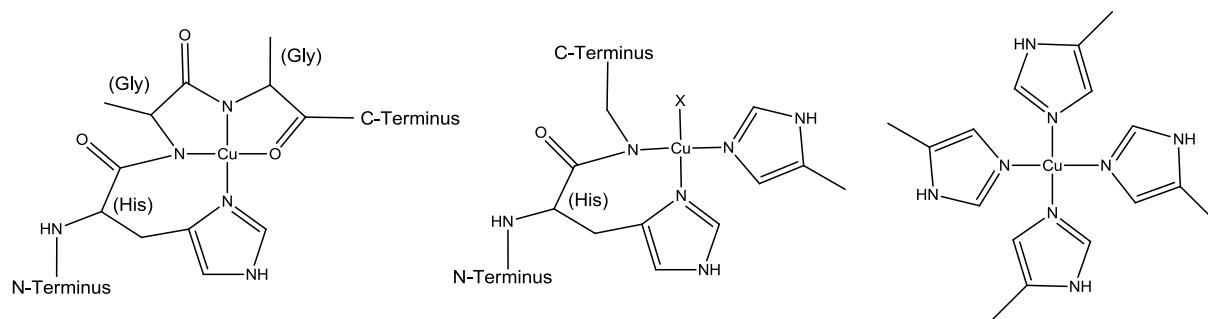


Abb. 1.8: Bindungsmodi für Cu(II) im OCT. **Links:** Bindung in einer OCT-Einheit. **Rechts:** Koordination durch vier Histidin-Resten aus vier OCT-Gruppen. **Mitte:** Mögliche Koordination bei mittleren Cu-Konzentrationen^[108].

Bei einem Cu-Überschuss oder höheren pH-Werten kann jede der vier OCT-Einheiten ein Cu(II) koordinieren^[109]. Cu(II) wird dann von einem Imin-Stickstoff des Histidins, zwei deprotonierten Amidfunktionen von Glycin und einer Carboxylatfunktion koordiniert (N₃O-Donorsatz). Als zusätzlicher, labil gebundener Ligand wird H₂O axial koordiniert, wodurch sich eine quadratisch-pyramidal Koordinationsgeometrie ergibt. H₂O kann mit der Indolfunktion des benachbarten Tryptophan (Trp) Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und so den Komplex stabilisieren. Dieser Bindungsmodus ist der stabilste und gleichzeitig die einzige Kristallstruktur eines Cu-(OCT)-Komplexes^[110]. Die drei Cu(II)-N-Bindungen sind nicht äquivalent, für die Bindungen zu den deprotonierten Amiden wurde ein deutlich höherer kovalenter Bindungsanteil berechnet. Das Reduktionspotential des Cu(II)-(OCT)₁-Komplex wurde experimentell zu 172 mV vs. NHE bestimmt. Bei der Bildung des Cu(I)-Komplexes entsteht H₂O₂, wobei die H₂O₂-Produktion und der Redox-Prozess langsam ablaufen. Ein Grund für den langsamen Redox-Zyklus ist, dass nach dem HSAB-Prinzip von Lewis die deprotonierten Amid-Funktionen als eher harte Basen Cu(II) stabilisieren, während Cu(I) durch weichere Basen stabilisiert wird. Somit ist der Cu(II)-Komplex gegenüber einer Cu(I)-Spezies begünstigt.

Bei niedrigen Cu-Konzentrationen und niedrigeren pH-Werten wird ein Cu(II) durch die Histidin-Gruppen von vier OCT-Einheiten gebunden (N₄-Donorsatz). Die Amid-Funktionen sind im leicht saurem Milieu protoniert und stehen somit als Liganden nicht zur Verfügung. Der resultierende Komplex hat eine quadratisch-planare Geometrie^[108]. Zusätzlich ist die Koordination von zwei Carbonyl-Sauerstoffen als labile, axial gebundene Liganden möglich^[111]. Das Reduktionspotential des Cu(II)-(OCT)₄-Komplex ist mit 323 mV vs. NHE deutlich höher als das Potential des Cu(II)-(OCT)₁-Komplexes, sodass zwar die Bildung eines

Cu(I)-Komplexes möglich ist, dabei aber keine Reduktion von O₂ auftritt^[108]. Ein möglicher Mechanismus für die *in vivo*-Reduktion von Cu(II) verläuft unter Einbeziehung der Trp-Reste als Elektronendonatoren. Nach diesem Mechanismus wird Cu(II) reduziert und anschließend aus dem Komplex entfernt, da Cu(I) eine tetraedrisch oder trigonal-planare Koordinationsumgebung gegenüber einer quadratischen bevorzugt^[111].

Die Kupferbindung bei mittleren Cu-Konzentrationen konnte bisher noch nicht abschließend aufgeklärt werden. So ist zwar bekannt, dass die Koordination über zwei Histidin-Funktionen aus je zwei OCT-Einheiten erfolgt, allerdings konnte die genaue Koordination noch nicht zweifelsfrei beschrieben werden. Zwei mögliche Koordinationen sind [CuHis_{aq}N⁻amid(H₂O)₂His_{axial}] oder [Cu(His)₂(N⁻amid)₂], wobei theoretische Studien den zweiten Komplex energetisch bevorzugen. Für eine genaue Analyse der Bindungsverhältnisse wäre eine Kristallstruktur nötig^[108].

Bei stark sauren pH-Werten werden auch die Imidazol-Stickstoffe der Histidin-Funktionen protoniert, eine Koordination von Cu(II) ist dann nicht mehr möglich^[111].

Außerhalb der OCT-Region kann Cu(II) durch die Bereiche um die Histidin-Reste 96 und 111 koordiniert werden. Diese Region wird als 5. Bindungsstelle bezeichnet und ist zwischen der OCT-Region und dem C-terminalen Bereich lokalisiert^[85]. Die Koordination von Cu in diesem Bereich ist aktuell noch ein Thema der Forschung. Bisher konnten keine Kristallstrukturen von einer Koordination von Cu außerhalb des OCT erhalten werden^[108].

Die 5. Bindungsstelle koordiniert bis zu zwei Cu(II)^[112], UV/Vis-spektroskopisch konnte aber auch die Koordination von zwei Cu(I) nachgewiesen werden^[113]. Die Koordination von Cu(II) scheint auch in der 5. Bindungsstelle pH-wertabhängig zu verlaufen und durch die Cu-Konzentration beeinflusst zu sein. So wäre bei niedrigem pH-Wert oder kleinen Cu-Konzentrationen die Koordination von einem Cu(II) durch His96 und His111 möglich^[114]. Im Bereich des physiologischen pH-Werts könnten zwei Cu(II) koordiniert werden. Neben dem Histidin-Rest 96 wird Cu(II) dann von zwei deprotonierten Amidfunktionen und einem Carbonyl-Sauerstoff aus dem Backbone des Proteins gebunden. Im Bereich von Histidin 111 koordiniert statt des Carbonyl-Sauerstoffs eine dritte deprotonierte Amidgruppe. Die resultierenden Komplexe sind nicht vollständig planar, wobei der Komplex mit dem N₃O-Donorsatz deutlicher von der Planarität abweicht. Die Cu-Affinität der Cu-Bindungsstelle mit dem N₃O-Donorsatz sollte vergleichbar oder größer sein als die Affinität für die erste Cu-

Koordination innerhalb der OCT-Region. Die Koordination von Cu außerhalb der OCT-Region ist in Abb. 1.9 gezeigt.

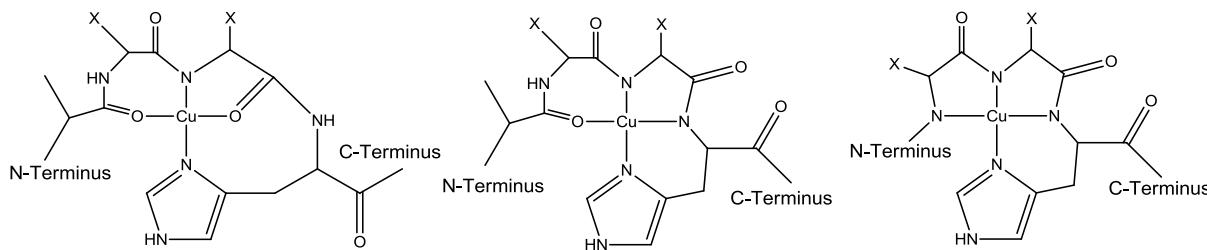


Abb. 1.9: Cu-Koordination außerhalb des OCT mit theoretisch möglichen Donorsätzen. **Links:** N_2O_2 -
Donorsatz, **Mitte:** N_3O -Donorsatz, **Rechts:** N_4 -Donorsatz^[108].

Wird Cu durch den Bereich um His111 koordiniert, befinden sich mit den Methionin-Resten 109 und 112 auch zwei S-Donorfunktionen in unmittelbarer Nähe zum Cu(II) (siehe Abb. 1.10). Ob und in welcher Form S-Donorfunktionen an der Koordination von Cu(II) beteiligt sind, ist derzeit noch nicht abschließend aufgeklärt.

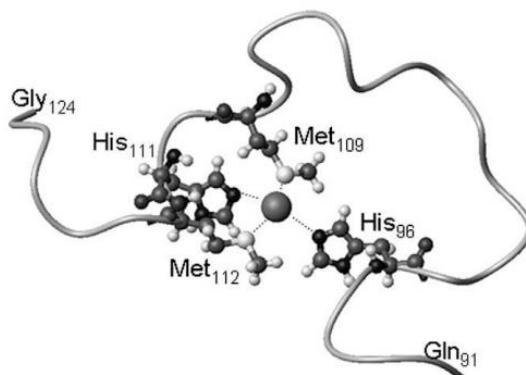


Abb. 1.10: Strukturmodell der Koordination von Cu(II) durch einen N_2S_2 -Donorsatz^[113].

Durch Geometrieoptimierungen konnte gezeigt werden, dass bei einem N_4 -Donorsatz eine Koordination von Met als fünften Liganden die Stabilität des Komplexes reduziert würde. Auch mit einem N_3O -Donorsatz sind axiale Wechselwirkungen mit Met109 oder 112 unwahrscheinlich, da der Cu-S-Abstand mit ca. 4.7 Å zu groß wäre. Möglicherweise sind die Met-Reste aber indirekt an einem Redoxprozess oder an der Stabilisierung von Cu(I) beteiligt^[108]. Allerdings konnten mit den Peptidfragmenten PrP(106-114) und PrP(91-126) Komplexe enthalten und durch verschiedene spektroskopische Methoden (u.a. Röntgenabsorptionsspektroskopie, EPR-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie)

charakterisiert werden, bei denen Cu(II) auch über die Met-Funktionen koordiniert wird. Die quadratisch-planaren Komplexe mit einem N₂SO-Donorsatz sind redoxaktiv.

Das Potential der quasireversiblen Cu(II)-Reduktion beträgt -330 mV vs. Ag/AgCl. Das koordinierte Proteinfragment bleibt während des Redoxprozess strukturell intakt. Werden die Methioningruppen aus den Peptidfragmenten entfernt, reduziert sich die Cu-Affinität deutlich und die Redoxeigenschaften ändern sich. So ist die Cu(II)-Reduktion dann nicht mehr reversibel und das Potential reduziert sich auf ca. -700 mV vs. Ag/AgCl. Außer dem Menschen und einigen anderen Säugetierspezies haben die meisten Spezies in diesem Bereich des Proteins keine Methioninreste, sodass die Redoxaktivität des Prion-Proteins von der Spezies abhängen scheint^[115].

Auch eine Koordination durch einen N₂O₂-Donorsatz wäre möglich, die zweite Sauerstofffunktion wird durch H₂O bereitgestellt. Durch ein zusätzliches axial gebundenes H₂O wird dieser Komplex stabilisiert. Im Bereich von pH 7.4 erfolgt an His111 und His96 die Koordination von Cu(II) durch zwei verschiedene Donorsätze. Im Bereich von His111 liegen ein Komplex mit einem N₂O₂-Donorsatz und ein Komplex mit vier Stickstoff-Liganden vor, im Bereich von His96 scheint die Situation vergleichbar zu sein^[108]. EPR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass die Koordination durch einen N₃O-Donorsatz auch außerhalb des OCT begünstigt sein könnte^[116].

Strukturell führt die Koordination von Cu(II) im Bereich von His96 und His111 zur Ausbildung von β-Faltblatt-Strukturen, sodass möglicherweise eine Cu-Koordination in diesem Bereich ein Auslöser für die mit dem Prion-Protein assoziierten Erkrankungen sein könnte^[117]. Andere Studien beschreiben allerdings eine durch die Koordination von Cu(II) an His111 ausgelöste Krümmung des Protein-backbones und damit eine reduzierte Neigung zur Ausbildung von β-Faltblattstrukturen^[118].

Auch konnte noch nicht abschließend aufgeklärt werden, welche Bindungsstelle innerhalb oder außerhalb des OCTs die größte Cu-Affinität besitzt und ob es zwischen dem OCT und der 5. Bindungsstelle kooperative oder repressive Bindungseffekte gibt. Erschwert wird eine abschließende Aussage dadurch, dass bei Bindungsstudien mit Peptidfragmenten die Bindungsaffinität durch Histidin-Gruppen auch von der Länge der untersuchten Fragmente abhängen scheint^[119]. Bei pH 5 scheint eine Koordination außerhalb des OCTs bevorzugt zu sein^[107]. Im Bereich von pH 7.4 konnten kooperative Wechselwirkungen bei der Kupferkoordination beobachtet werden. Das erste Cu(II) wird durch His96 koordiniert,

weitere Cu(II)-Ionen koordinieren dann innerhalb des OCT^[120]. Ein Grund für die höhere Affinität für Cu(II) außerhalb des OCT könnte sein, dass der durch die Cu-Bindung entstehende sechsgliedrige Metallazyklus stabiler ist als der siebengliedrige Metallazyklus, der bei der Koordination im OCT entsteht^[116]. Bei Peptidfragmenten, die aus dem OCT und dem 5. Bindungszentrum bestehen, wird nur ein Ionen innerhalb des 5. Bindungszentrums gebunden, während der OCT unabhängig von der 5. Bindungsstelle immer bis zu vier Cu(II) bindet^[107]. Aber auch innerhalb der 5. Bindungsstelle wird die Koordinationsaffinität durch Entfernung der Histidingruppen beeinflussbar. Durch Entfernen von His111 verliert auch His96 die Fähigkeit, Cu(II) zu koordinieren. Wird His96 entfernt, reduziert sich die Affinität zur Koordination durch His111 signifikant^[116].

1.6 Guanidine

1.6.1 Vorkommen und Eigenschaften von Guanidinen

Guanidine können als Imidoderivate des Harnstoffs beschrieben werden^[121]. Das hygrokopische Guanidin ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$), die namensgebende Grundverbindung dieser Stoffklasse wurde erstmals 1861 durch A. Strecker synthetisiert^[122]. Erst 2007 gelang es Klapötke *et al.*^[123] Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, von dieser Verbindung zu erhalten. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und –winkel stimmen im Wesentlichen mit den berechneten Daten überein. So ist die C-NH-Bindung mit 1.295(2) bis 1.0303(2) Å signifikant kürzer als die C-NH₂-Bindungen (1.350(3) bis 1.366(2) Å) und hat somit einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter. Der zentrale Guanidin-Kohlenstoff liegt mit den drei Stickstoffatomen auf einer Ebene, während für die Aminogruppen eine pyramidale Geometrie ermittelt wurde^[123].

Substituierte Guanidinverbindungen galten bis zur Synthese der sogenannten „Protonenschwämmen“^[124] als die stärksten organischen Neutralbasen. Mit einem pK_b-Wert von ca. 0 sind die Guanidin-Stickstoffe um mehrere Größenordnungen basischer als Amine ($\text{pK}_\text{b} \approx 4$) oder Imidazole ($\text{pK}_\text{b} \approx 7$)^[125]. Ein Grund für die hohe Basizität der Guanidinverbindungen ist die Resonanzstabilisierung des Kations^[121].

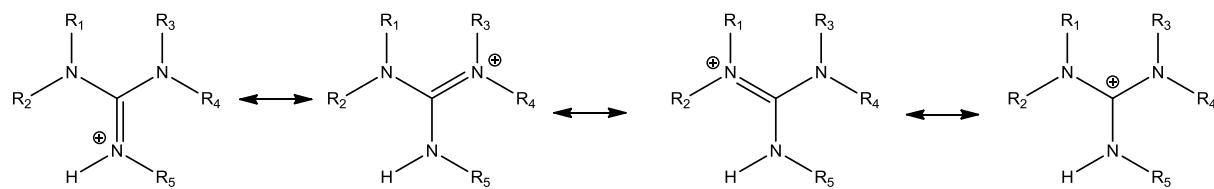


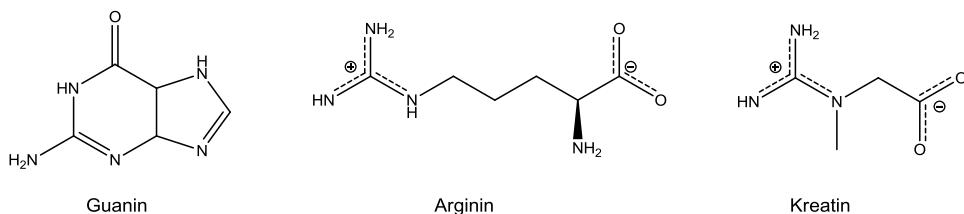
Abb. 1.11: Resonanzstabilisierung eines protonierten Guanidins.

Die Basizität wird durch die Substituenten beeinflusst. Die Einführung eines Methylsubstituenten sorgt für eine Asymmetrie der Resonanzstrukturen und damit zu einer geringfügigen Abnahme der Basizität (siehe Tab. 1.5, Verb. 2). Dieser Effekt wird bei einer Mehrfachsubstitution durch die besseren Donoreigenschaften der CH₃-Gruppen kompensiert (Verb. 5 u. 6). Die Verdrillung der Substitutionsebene hat ebenfalls einen Einfluss auf die Basizität der substituierten Guanidinverbindungen. So ist die Basizität durch die Substitution mit fünf sterisch anspruchsvollen Gruppen (Verb. 7) im Vergleich zu der Substitution mit fünf CH₃-Gruppen reduziert, da durch die Verdrillung die Konjugation der positiven Ladung innerhalb des Kations eingeschränkt ist. Dieser Verzerrung kann durch eine Einbindung der Guanidin-Stickstoffe in ein Ringsystem entgegengewirkt werden, so dass die beteiligten N-p_z-Orbitale optimal überlappen. Daraus resultiert eine Steigerung der Basizität, verglichen mit einer Substitution durch fünf Methylgruppen. Im Allgemeinen führt die Substitution durch Akzeptor- oder Arylverbindungen zu einer Senkung der Basizität (Verb. 3 u. 4). Tabelle 1.4 gibt einen Überblick über verschiedene Substitutionsmuster und die resultierenden pK_s-Werte der konjuguierten Säuren in H₂O und Acetonitril^[126].

Tab. 1.4: Basizität von Guanidinverbindungen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters.

Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	pK _s (H ₂ O)	pK _s (MeCN)
1	H	H	H	H	H	13.6	
2	CH ₃	H	H	H	H	13.4	
3	Ph	H	H	H	H	10.8	
4	Ac	H	H	H	H	8.2	
5	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	13.6	23.3
6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	15.6	25.0
7	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	13.8	
8	-(CH ₂) ₃ -	CH ₃		25.4			

In der Natur sind Guanidine als Bestandteil der Nukleinbase Guanin und der Aminosäuren Arginin und Kreatin in nahezu allen Organismen vorhanden^{[121], [127]}. Arginin hat einen pK_s-Wert von ca. 12.5 und liegt daher im wässrigen Medium fast ausschließlich in der protonierten Form vor^[128].

**Abb. 1.12:** Natürlich vorkommende Guanidine.

2012 beschrieben Ogata *et al.*^[129] das erste Metalloporphyrin, welches Arginin koordiniert. Die Koordination an Fe(II) erfolgt über das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoff des Arginins^[129]. Auch in Cytochrom-c-Enzymen fungiert Arginin als neutraler Donorligand^{[130], [132]}. Des Weiteren dienen Guanidinverbindungen als Anionen-Rezeptoren in Enzymen und Modellverbindungen^[133] und als hydrophile Löslichkeitsvermittler für Naturstoffe^[132]. In Proteinen können Guanidine durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierend wirken^[134].

In der organischen Synthesechemie werden Guanidinderivate als Katalysatoren für die Synthese von Polyurethanederivaten^[134] oder die Acylierung von Alkoholen^[135], als starke

Basen^[136] oder chirale Auxiliare bei asymmetrischen Veresterungsreaktionen^[137] eingesetzt. Beispiele für die industrielle Anwendung von Guanidinen sind die Herstellung von Pestiziden^[138], Pharmazeutika^[139], Ionenaustauscherharzen^[140], Flammenschutzmitteln, und Imprägniermitteln^[141]. Auch bei der Goldgewinnung werden Guanidinverbindungen eingesetzt^[140].

1.6.2 Synthese von Guanidinen

Da Guanidinverbindungen durch verschiedene Synthesestrategien zugänglich sind, sollen hier einige Synthesewege erläutert werden.

Guanidinsynthese nach Rathke

Die Methode nach Rathke ist die am längsten bekannte Darstellungsart für Guanidinverbindungen. Dabei werden Thioharnstoffderivate mit Methyliodid oder Dimethylsulfat zu Methylthiuroniumsalzen umgesetzt, welche dann unter Abspaltung von Methylthiol mit Aminen zu Guanidinverbindungen umgesetzt werden^[142].

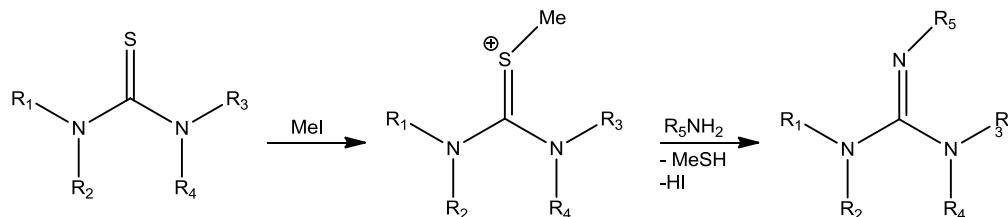


Abb. 1.13: Guanidinsynthese nach der Methode von Rathke.

Nach dieser Methode gelang Angyal *et al.* die Darstellung von Pentamethylguanidin mit einer Ausbeute von 21 %^[143]. Wird das bei der Reaktion entstehende Methanthiol durch Hg₂Cl₂ abgefangen, kann die Ausbeute auf bis zu 70 % gesteigert werden^[144]. Sterisch anspruchsvolle Amine können nach dieser Methode nicht zu Guanidinderivaten umgesetzt werden. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktion ist der Einsatz des gesundheitsschädlichen und umweltgefährlichen Hg₂Cl₂.

Guanidinsynthese nach der Bredereck-Methode

Mit Hilfe dieser Synthesestrategie können pentaalkyl- und aryltetramethylsubstituierte Guanidinderivate dargestellt werden. Dabei werden zunächst Harnstoffe mit Phosphoroxychlorid aktiviert und anschließend mit Aminen umgesetzt.

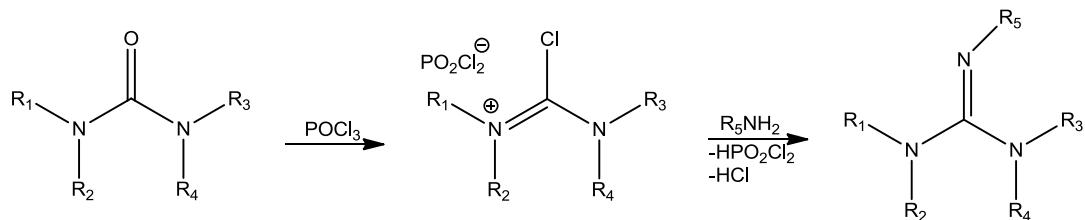


Abb. 1.14: Guanidinsynthese nach der Methode von Bredereck.

Der Einsatz von POCl_3 und der Aminverbindung im Überschuss haben sich als günstig für den Reaktionsverlauf erwiesen^[145]. Thioharnstoffderivate sind durch die erhöhte Nucleophilie des Schwefels deutlich reaktiver als vergleichbare Harnstoffderivate, so dass der primäre Angriff von POCl_3 leichter erfolgen kann^[146]. Die Guanidinsynthese gelingt nach dieser Methode allgemein mit guten Ausbeuten, nachteilig sind allerdings die langen Reaktionszeiten von bis zu acht Stunden^[145].

Alkylierung von tetrasubstituierten Guanidinverbindungen

Die Alkylierung von tetrasubstituierten Guanidinderivaten ist die einfachste Darstellungsmethode für Bisguanidinsysteme. Alkyldibromide werden nach dieser Methode mit einem großen Überschuss des Guanidins umgesetzt. Das resultierende Hydrobromid wird mit NaOEt zum freien Bisguanidin deprotoniert.

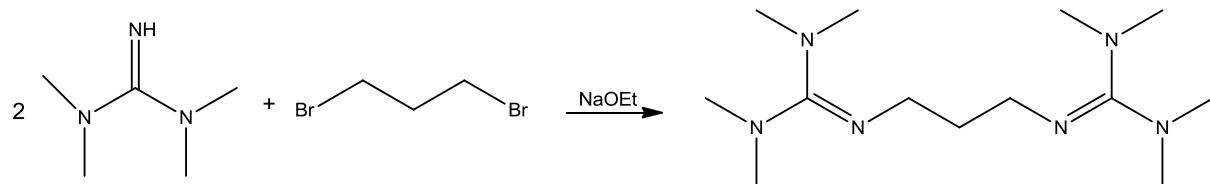


Abb. 1.15: Alkylierung von tetrasubstituierten Guanidinderivaten am Beispiel von 1,3-Bis($\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -tetramethylguanidino)propan.

Bisher konnte nach diesem Syntheseprotokoll allerdings nur bTMGp (siehe Abb. 1.15) mit ausreichender Reinheit und Ausbeute dargestellt werden. Wird Tetramethylguanidin mit 1,4-Dibrombutan oder 1,5-Dibrompentan umgesetzt, wird ein Produktgemisch erhalten, welches nicht durch Destillation oder Sublimation zu trennen ist. Neben der geringen Flexibilität in Bezug auf die eingesetzten Edukte sind auch hier Reaktionszeiten von bis zu zwölf Stunden als Nachteil gegenüber anderen Synthesestrategien zu betrachten^[147].

Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminen

Diese Synthesemethode eignet sich zur Darstellung von pentasubstituierten Guanidinderivaten und zur Synthese von Bisguanidinverbindungen.

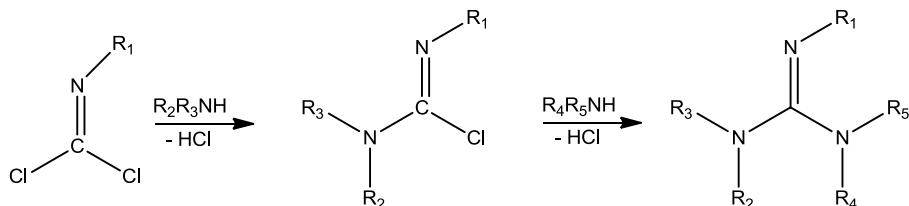


Abb. 1.16: Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit sekundären Aminderivaten.

Dabei werden Isocyaniddichloridverbindungen mit sekundären Aminen umgesetzt. Die intermediär entstehenden Chlorformamidine können isoliert werden und mit anders substituierten Aminderivaten weiterreagieren, so dass die Synthese unsymmetrisch substituierter Guanidine möglich ist^[148].

Kondensationsreaktionen von Chlorformamidiniumchloriden mit Aminen

Diese Darstellungsmöglichkeit für Guanidinderivate kann als Analogon zur Vilsmeier-Synthese betrachtet werden. Bei der klassischen Vilsmeier-Reaktion werden elektronenreiche Aromaten und Heteroaromaten, wie Phenole, Furane oder Indole in einer elektrophilen Substitutionsreaktion formyliert. Als Formylierungsreagens kommen POCl₃ und N,N-Dimethylformamid oder andere N-Methylformamide zum Einsatz, die zum mesomeriestabilisierten Iminiumsalz reagieren.

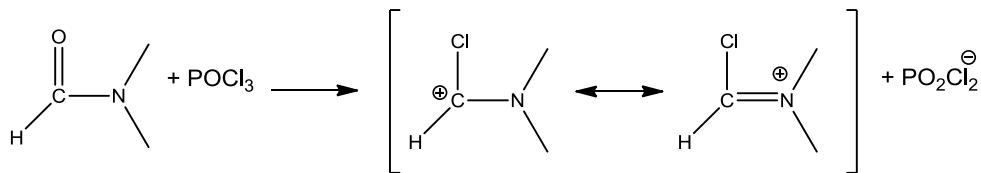


Abb. 1.17: Synthese und Mesomeriestabilisierung des Iminiumsalz bei der Vilsmeier-Reaktion.

Das Iminiumsalz reagiert mit dem elektronenreichen Aromaten in einer elektrophilen Substitutionsreaktion zu einem weiteren Iminiumsalz, welches durch Hydrolyse das formylierte Produkt liefert^[149].

Bei der von *Eilingsfeld et al.*^[150] entwickelten Methode zur Synthese von Guanidinverbindungen wird das Phosphoroxychlorid durch Phosgen ersetzt und zur Aktivierung von Dicarbonsäureamiden (Harnstoffderivate) eingesetzt.

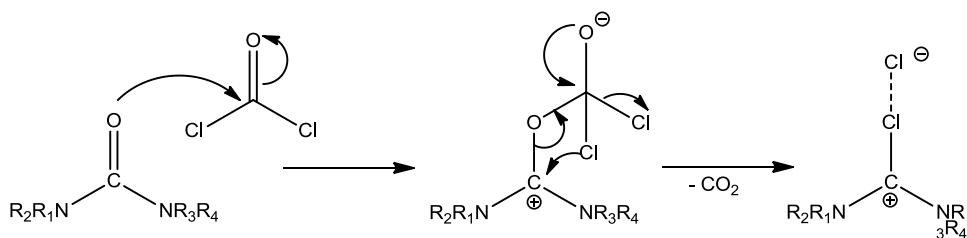


Abb. 1.18: Reaktionsmechanismus der Vilsmeier-Salz-Synthese ausgehend von Phosgen und Harnstoffderivaten.

Die resultierenden Chlorformamidiniumchloride (Vilsmeier-Salze) können isoliert werden und im zweiten Reaktionsschritt mit Aminen zum Guanidin umgesetzt werden^[150]. In einigen Fällen kann das sehr giftige Phosgen bei der Synthese der Vilsmeier-Salze auch durch das leichter zu handelnde und weniger giftige Oxalylchlorid ersetzt werden^[151].

Bei der Kondensationsreaktion von Vilsmeier-Salz und Amin (Reaktionsmechanismus siehe Abb. 1.19) entsteht HCl. *Kantlehner et al.*^[152] konnten die Ausbeute der Kondensation durch die Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase deutlich erhöhen, da so HCl neutralisiert wird und sich das chemische Gleichgewicht der Reaktion zum Guanidinium-Salz verschiebt. Das Triethylammoniumhydrochlorid wird bei der Aufarbeitung durch die Zugabe von einer stöchiometrischen Menge wässriger NaOH deprotoniert. Nach Entfernen der Hilfsbase und

des Lösungsmittels wird das Guanidiniumchlorid als Feststoff oder Öl erhalten. Die Deprotonierung zum Guanidin erfolgt dann durch die Zugabe von 50 %iger KOH-Lösung^[152].

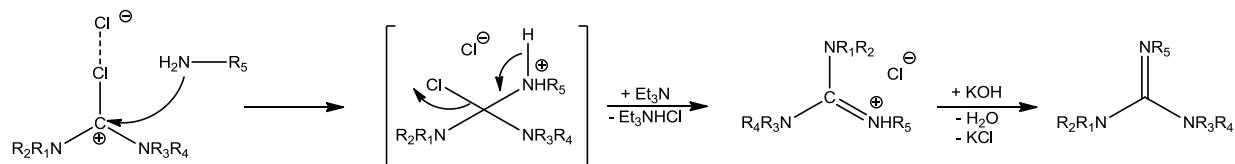


Abb. 1.19: Reaktionsmechanismus der Guanidinsynthese ausgehend von einem Vilsmeier-Salz und primären Aminen.

Mit diesem Syntheseprotokoll lassen sich verschiedene Guanidine, Bis- und Trisguanidine und weitere Derivate in guten Ausbeuten darstellen. Chelatisierende Guanidinliganden können auch in einer „Eintopfsynthese“ durch die Reaktion von sekundären Aminverbindungen mit zwei Äquivalenten Phosgen synthetisiert werden.

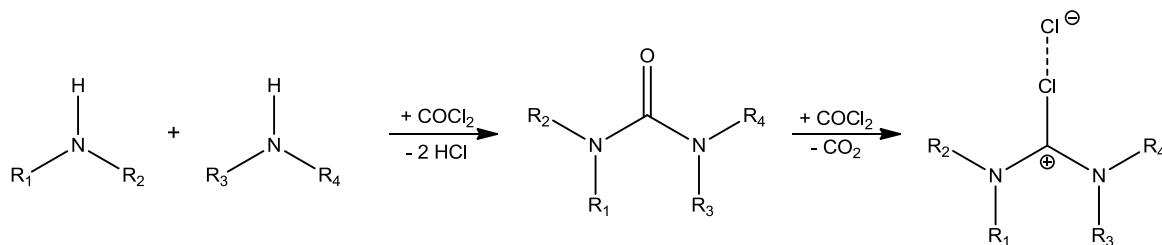


Abb. 1.20: Darstellung von Guanidinen mittels „Eintopf-Synthese“.

Dabei wird das Harnstoffderivat *in situ* gebildet und reagiert ohne Isolationsschritt mit Phosgen zum Vilsmeier-Salz weiter, welches dann wie oben beschrieben mit Aminderivaten zum Guanidin umgesetzt werden kann^[153].

1.6.3 Koordinationschemie der Guanidinverbindungen

N-Donorliganden und ihre Koordinationsverbindungen werden nicht nur in der Bioanorganischen Chemie, sondern auch bei der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme mit großem Interesse betrachtet^[154]. Guanidinderivate verfügen nicht nur über eine besonders

vielseitige Koordinationschemie, sondern der zentrale Imin-Stickstoff ähnelt in seinen Eigenschaften dem basischen δ -Imin-Stickstoff des Histidins, so dass Guanidinderivate insbesondere bei der Synthese von Modellkomplexen der aktiven Zentren biologischer Systeme von großem Interesse sind^[155]. Nachfolgend sollen die Koordinationseigenschaften von neutralen, anionischen und kationischen Guanidinen erläutert werden.

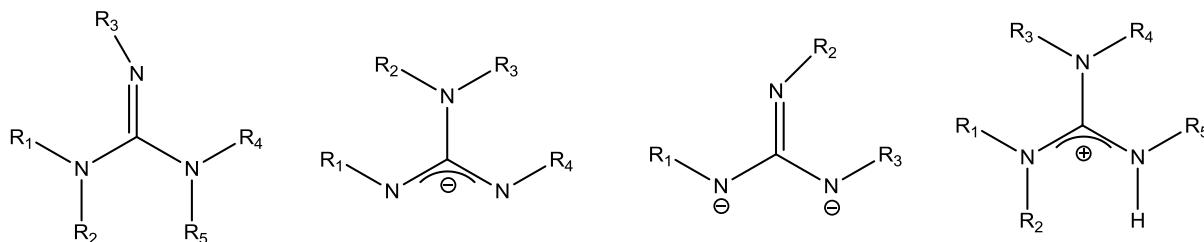


Abb. 1.21: Guanidinderivate (von links nach rechts: neutrales Guanidin, mono- und dianionische Guanidinate und Guanidinium-Ion).

In der Literatur sind Komplexe mit Guanidinen, mono- und dianionischen Guanidinaten und kationischen Guanidinium-Ionen bekannt. Neutrale Guanidine und Guanidinate koordinieren Metallionen aus dem gesamten Periodensystem der Elemente in verschiedenen Geometrien und unter Stabilisierung unterschiedlicher Oxidationsstufen^[153].

Kationische Guanidinderivate sind ausschließlich als resonanzstabilisierte Gegenionen beschrieben^[156]. So synthetisierten Petz *et al.* verschiedene Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit Hexamethylguanidium als kationisches Gegenion^[157].

Die Koordinationschemie anionischer Guanidinderivate ist in der Literatur vielfach beschrieben^[128]. 1970 veröffentlichten Lappert *et al.* die Synthese von homoleptischen Titan- und Zirconiumkomplexen mit anionischen Guanidinatderivaten als Liganden^[158]. Es folgten weitere Übergangsmetallkomplexe, die monoanionische Guanidinderivate koordinieren. Beispiele sind die Lanthan-Komplexe von Arnold *et al.*, die als Initiatoren bei der Ring-Öffnungspolymerisation (ROP) von D,L-Lactid eingesetzt werden können^[159] und verschiedene Titankomplexe, die unter Heteroatomabstraktion zu dioxo- oder disulfidoverbrückten Spezies reagieren können^[160] oder die Hydroaminierung von Alkinen katalysieren können^[161]. Des Weiteren sind auch Fe(II) und Fe(III)-Komplexe^[162], sowie Molybdän-Dimere mit monoanionischen Guanidinat-Liganden beschrieben^[163]. Guanidinate bilden auch mit Hauptgruppenmetallen wie Aluminium und Gallium stabile, einkernige Komplexe, die ebenfalls über katalytische Eigenschaften verfügen^[164]. Mit den Lanthanoiden

Samarium, Ytterbium und Neodym konnten homoleptische Guanidinat-Komplexe synthetisiert werden, die die ROP von 1,3-Dioxan-2-on zu Polytrimethylencarbonat katalysieren^[165]. Zwei Beispiele für Koordinationsverbindungen mit Guanidinatliganden sind in Abb. 1.22 gezeigt.

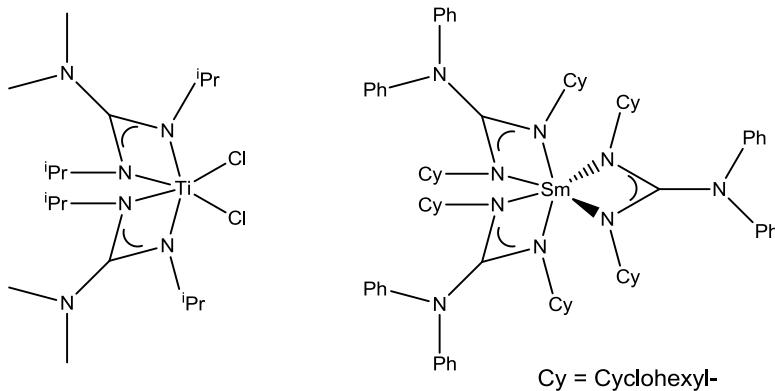


Abb. 1.22: Beispiele für Koordinationsverbindungen mit Guanidinat-Liganden, links: katalytisch aktiver Ti-Komplex^[161], rechts: homoleptische Samarium-Verbindung^[165].

Die dianionischen Guanidin-Derivate können als das Stickstoff-Analogon des Carbonats betrachtet werden^[166]. Auch diese Guanidinderivate sind als chelatisierende Liganden in der Lage, Metalle der Haupt- und Nebengruppen zu koordinieren^[167].

Die Koordinationschemie der neutralen Guanidinderivate wird erst seit den 1990er Jahren systematisch untersucht^[168]. Allerdings veröffentlichten Longhi *et al.* bereits 1965 die Synthese von verschiedenen einkernigen Übergangsmetallkomplexen mit Tetramethylguanidin (TMG) als Ligand^[169]. Es folgten zunächst nur sporadische Veröffentlichungen, die sich mit der Koordinationschemie der neutralen Guanidine befassten. Beispiele sind die TMG-Al-Addukte^[170] und ein Technetium-Nitrid-Komplex mit TMG als Co-Ligand^[171]. Obwohl das TMG über drei potentielle Donorfunktionen verfügt^[170], konnte in allen bisher beschriebenen Komplexen nur eine Koordination über das freie Elektronenpaar des zentralen N^{lmin} gefunden werden. Neutrale Guanidine verfügen nicht nur über gute σ-Donoreigenschaften, sondern sie können auch als π-Donor- und π*-Akzeptorliganden fungieren^[168]. Durch Modifikationen der Guanidinreste sind die Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften beeinflussbar. Die Zähligkeit und der Bisswinkel der Guanidinderivate können bei der Synthese durch die Wahl des Amins und bei Bisguanidinen auch durch die Spacerfunktion variiert werden^[172]. So kann der Propylenspacer des Bisguanidins 1,3-Bis(N,N,N',N'-Tetramethylguanidino)propan (bTMGp) durch einen

Ethylenspacer ersetzt werden, was zu einer signifikanten Verringerung des Bisswinkels und damit auch veränderten Koordinationseigenschaften führt^[173].

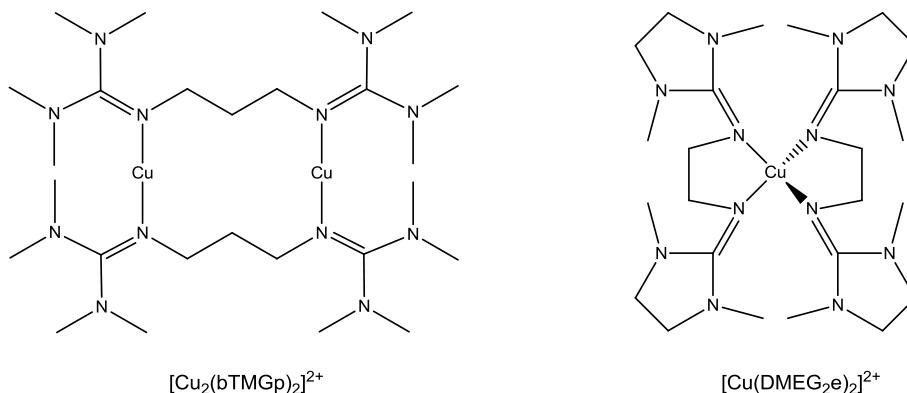


Abb. 1.23: Kupferkomplexe mit Bisguanidinliganden mit Propylen- bzw. Ethylenspacer^[173].

Dieses modulare Synthesekonzept macht die neutralen Guanidine zu einer interessanten und im höchsten Masse variablen Ligandenklasse^[155]. Guanidine, Biguanidine und Bisguanidine sind in der Lage durch Delokalisierung der positiven Ladung auch ungewöhnlich hohe Ladungen der Metallionen^[172], wie Ag(III)^[174] oder Ni(III)^[175], zu stabilisieren.

1990 gelang *Ratilla et al.* die Synthese von Pt(II)-Komplexen mit Methylguanidin, Arginin und Canavanin als terminale oder verbrückende Liganden^[132]. *Fehlhammer et al.* beschrieben 1994 die Synthese von Pt(II)-Komplexen mit N, N, N',N'-Tetraalkylliganden. Die Synthese dieser Komplexe erfolgte durch die nucleophile Addition von Aminen an durch Pt(II) aktivierte Cyanamide^[176]. *Fairlie et al.* konnten 1997 durch die Synthese von Co(III)- Pt(II)- und Os(III)-Komplexen mit 1,1-Dimethylguanidin als Ligand zeigen, dass der Härte-Charakter nach dem HSAB-Konzept keinen Einfluss auf die Koordination von Guanidinfunktionen hat^[130].

Mit dem kommerziell erhältlichen bipyklischen Guanidin 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (hppH) wurden Koordinationsverbindungen synthetisiert, die teilweise über katalytische Eigenschaften verfügen. HppH reagiert mit Cu(I)- und Ag(I)halogeniden zu isostrukturellen Komplexen mit trigonal-planar koordinierten Metallatomen, während mit LiCl ein dimerer, μ,μ -dichlorverbrückter Komplex gebildet wird. Das Guanidin und der Cu(I)-Komplex sind in Abb. 1.24 gezeigt. Die Ag(I)- und Cu(I)-Komplexe werden durch intramolekulare NH···Halogenid-Wechselwirkungen stabilisiert^[177]. Der Cu(I)-Komplex mit zwei Äquivalenten hppH als Liganden zeigte katalytische

Eigenschaften bei der Polymerisationsreaktion von Methylmethacrylaten^[178]. Mit divalenten Übergangsmetallionen reagiert hppH unter Bildung von tetraedrischen Koordinationsverbindungen^[168] (siehe Abb. 1.24).

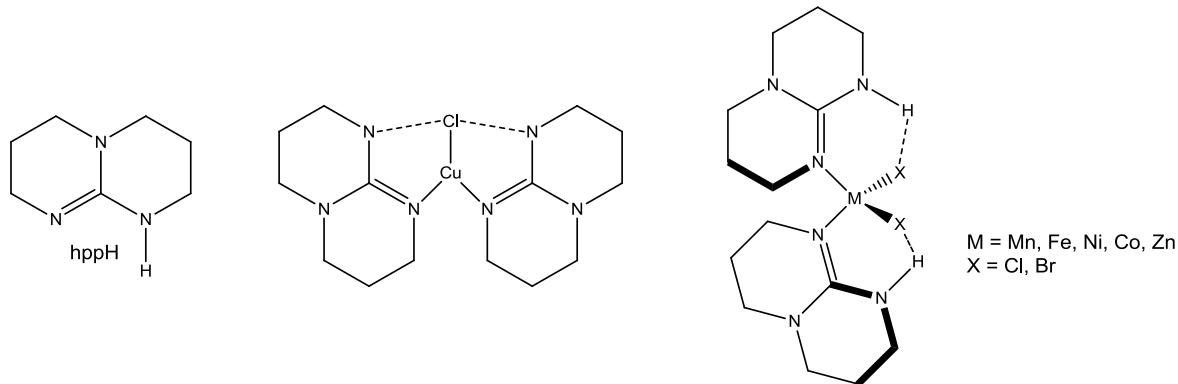


Abb. 1.24: Das bipyklistische Guanidin hppH und seine Koordinationsverbindungen mit CuCl und divalenten Übergangsmetallsalzen^[168].

Aliphatische Bisguanidinliganden und Guanidin-Pyridin-Hybridliganden reagieren mit Zinksalzen unter Bildung von teilweise sogar luftstabilen Komplexen, die die ROP von D,L-Lactid katalysieren. Ein Vorteil der auf Guanidin-Zn-Komplexen basierenden Katalysatorsystemen gegenüber konventionellen Polymerisationskatalysatoren ist ihre Ungiftigkeit^{[179], [180]}. Zwei Beispiele für katalytisch aktive Zinkkomplexe mit auf Guanidinen basierenden Liganden sind in Abb. 1.25 gezeigt.

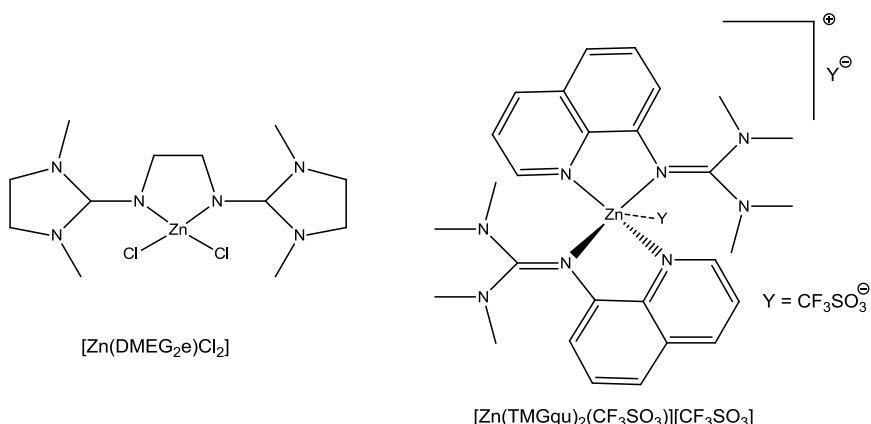


Abb. 1.25: Beispiele für katalytisch aktive Zn-Komplexe mit Bisguanidin^[179]- und Guanidin-Pyridin-Hybridliganden^[180].

Bei der Synthese von Kupferkomplexen mit Guanidin- und Bisguanidinliganden steht oftmals die Reaktivität dieser Systeme gegenüber O₂ im Mittelpunkt. So reagiert [Cu(bTMGp)I] mit O₂ zur bis(μ-alkoxo)(μ-iodo)verbrückten Spezies [Cu₂(btmmO)₂I]^{+[181]}. Für einen Bis(μ-oxo)dikupfer(III)-Komplex, der bei der Reaktion mit O₂ aus der Cu(I)-Spezies gebildet wird, mit einem permethylierten Guanidin-Amin-Hybridligandensystem konnte bei tiefen Temperaturen eine tyrosinaseartige Aktivität nachgewiesen werden^[125].

Neben neutralen Guanidin- und Bisguanidinderivaten wird mit dem tripodalen, chelatisierenden Trisguanidin 1,1,1-Tris{2-[N²-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)]ethyl}amin (TMG₃tren) auch ein dreizähniger Ligand beschrieben. TMG₃tren bildet mit den divalenten Ionen von Mn, Fe, Zn und Cu stabile Komplexe^[182]. Der Komplex [Cu(I)TMG₃tren]SbF₆ reagiert mit O₂ reversibel zum trigonal-bipyramidalen [Cu(TMGTren)O₂]SbF₆ mit end-on gebundenem O₂^[183]. Der Ligand TMG₃tren sowie das O₂-Addukt sind in Abb. 1.26 gezeigt.

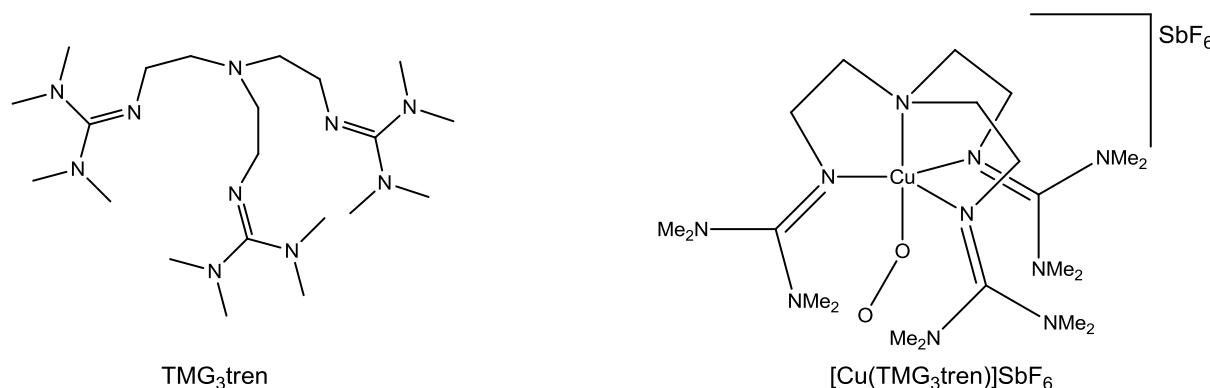


Abb. 1.26: Der Ligand TMG₃tren und der Cu(II)-Komplex mit end-on-koordiniertem O₂^[183].

Das O₂-Addukt ist in der Lage, ein O-Atom auf eine Methylgruppe des Liganden zu transferieren und verfügt damit über eine Aktivität ähnlich der Cu-Monooxygenasen^[184].

Durch Substitution der Methylaminogruppen durch Tetramethylguanidinfunktionen sind auch die superbasischen Protonenschwämme in der Lage als Chelatliganden mit Pd(II) und Pt(II) stabile, einkernige Komplexe zu bilden. Beide Komplexe verfügen über katalytische Aktivitäten. So katalysiert der Pd(II)-Komplex die Heck-Reaktion^[185] zur Arylierung oder Vinylierung von Olefinen^[149], während der Pt(II)-Komplex als Hydrosilierungskatalysator eingesetzt werden kann^[185].

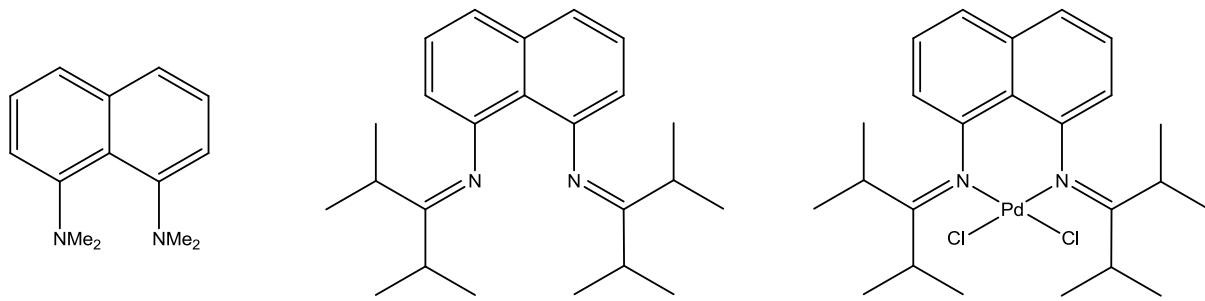


Abb. 1.27: Protonenschwämme ohne und mit Guanidinfunktionalitäten, sowie der Pd(II)-Komplex^[185].

Für die Entwicklung biomimetischer Modellkomplexe ist insbesondere die Synthese von schwefelhaltigen Guanidinligandensystemen von großem Interesse. So können Guanidinliganden mit zusätzlichen Thioether- oder Disulfid-Donorgruppen bei der Synthese von biomimetischen Cu-Thiolatkomplexen Verwendung finden^{[186], [187]}.

2. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Eine Fehlfaltung des Prion-Proteins gilt als Auslöser verschiedener neurogenerativer Erkrankungen, von denen Menschen, aber auch eine Vielzahl anderer Säugetiere betroffen sein können. Prion-Protein-Erkrankungen können nicht nur vererbt werden, sondern auch durch Infektionen verbreitet werden. Derzeit gibt es noch viele offene Fragen bezüglich des Prion-Proteins und der tödlichen neurodegenerativen Erkrankung. Zu den wichtigsten Fragen gehören sicherlich die Funktion des Proteins im gesunden Organismus und die Rolle der Kupferkoordination durch die unterschiedlichen Bindungszentren mit ihren verschiedenen Donorsätzen. Auch die Folgen der Kupferbindung sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Weitere entscheidende Fragen betreffen das Redoxverhalten der koordinierten Cu(II)-Ionen und die Folgen der Metallbindung für die Struktur des Proteins.

Modellkomplexe, die die Koordination von Kupfer innerhalb und außerhalb der OCT-Region des Prion-Proteins abbilden, können dabei helfen, die noch nicht aufgeklärten Aspekte der Cu-Koordination besser zu verstehen. Durch ein tiefergehendes Verständnis der Kupferkoordination, der Redoxeigenschaften der gebundenen Ionen und der Funktion des Proteins im Organismus könnte es möglich sein, die finale Ursache für die Umwandlung der Proteinstruktur und damit den auslösenden Faktor für die neurogenerativen Störungen zu ermitteln. Die Erkenntnisse könnten aber auch ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung von medizinischen Therapien zur Behandlung von Prion-Protein-Erkrankungen sein. Um die Übertragung zwischen Tier und Mensch zu verhindern, wäre die Entwicklung von Testverfahren, mit denen eine Erkrankung vor Auftritt von Symptomen ausgeschlossen oder festgestellt werden kann, sehr wichtig.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Kupferkomplexe mit verschiedenen Donorliganden dargestellt werden, um die Kupferbindungszentren innerhalb und außerhalb der OCT-Region nachzubilden. Dazu wurden insbesondere Guanidinliganden verwendet, da der Imin-Stickstoff dieser Stoffklasse in seinen Eigenschaften dem natürlich vorkommenden Histidin ähnelt. Im Prion-Protein findet die Kupferbindung sowohl innerhalb als auch außerhalb des OCTs durch Histidinreste statt. Die Guanidinliganden wurden durch verschiedene weitere Donorfunktionen, wie Thioether-, Carbonyl- und Pyrimidinfunktionen erweitert und mit verschiedenen Kupfersalzen umgesetzt.

Die daraus resultierenden einkernigen und zweikernigen Kupferkomplexe wurden mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert. Dabei wurden neben IR-, UV/Vis- und massenspektrometrische Untersuchungen auch elektrochemische Messungen durchgeführt. Die Charakterisierung der Komplexe in kristalliner Form erfolgte durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. DFT-Rechnungen sollten eine genauere Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften auf Basis der Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermöglichen. Diese Verfahren wurden eingesetzt, um das Koordinationsverhalten der Liganden möglichst umfassend zu beschreiben und die Kupferkomplexe genau zu charakterisieren. So sollte geprüft werden, ob sich die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen als Modellkomplexe für die kupferbindenden Zentren des Prion-Proteins eignen oder als geeignete Vorstufen für die Entwicklung passender Modellverbindungen gelten können.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthetische Aspekte

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Guanidin- und Bisguanidinliganden mit verschiedenen zusätzlichen Donorfunktionen synthetisiert. Da die Iminfunktion der Guanidine über ähnliche Eigenschaften verfügt wie die natürlich vorkommende Aminosäure Histidin und die Kupferbindungszentren der Prion-Proteine Cu(II)-Ionen über Histidin-Funktionen koordinieren, sollten bei der Ligandensynthese unterschiedlich substituierten Guanidinderivate dargestellt werden. Dazu wurde nach einem literaturbekannten Syntheseprotokoll^[153] vorgegangen, bei dem verschiedene Amin- und Diaminderivate mit Vilsmeier-Salzen umgesetzt wurden. Vorteil dieser Synthesestrategie sind neben den guten bis sehr guten Ausbeuten und der hohen Reinheit der Produkte, die vielfältigen Variationsmöglichkeiten. So können bei der Synthese von Bisguanidinen mit zusätzlichen Schwefeldonorfunktionen nicht nur die Reste der Guanidingruppen variiert werden, sondern es ist auch möglich, die Spacer zwischen den Schwefel- und Stickstoffdonoratomen zu verändern und so die Koordinationseigenschaften zu beeinflussen. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Guanidinliganden mit N₂S₂-Donorsätzen.

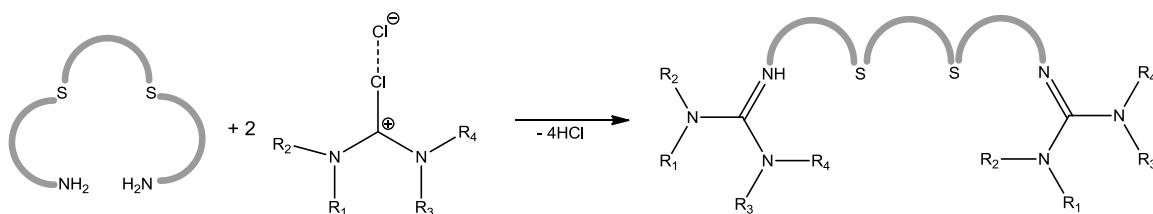


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Bisguanidinliganden mit N₂S₂-Donorsatz.

Es wurden Bisguanidinderivate mit aromatischen und aliphatischen C₂- und C₃-Spacergruppen sowie verschiedenen Vilsmeier-Salzen dargestellt.

Da die Koordination von Cu(II) innerhalb der Prion-Proteine nicht nur durch N₂S₂-Donorsätze, sondern auch durch Sauerstoff- und Stickstoffdonorfunktionen erfolgt, wurden bereits literaturbekannte Guanidinderivate, die über zusätzliche Carbonyl- oder Pyrimidinfunktionen verfügten, verwendet. Auch hier war die Variation der Guanidinfunktion

möglich. Mit diesen Liganden wurden bereits verschiedene ein- und mehrkernige Eisenkomplexe dargestellt^[188]. Ihre Koordinationseigenschaften gegenüber Kupfer waren allerdings noch nicht bekannt.

3.2 Synthese der Ligandenvorstufen

Für die Synthese der Bisguanidinliganden mussten zunächst verschiedene aromatische und aliphatische Diamine nach literaturbekannten Syntheseprotokollen als Vorstufen synthetisiert werden.

Das Diamin 1,3-Bis(aminophenylthio)propan wurde als Vorstufe für die Resynthese des Liganden **L4** ausgehend von *ortho*-Aminothiophenol synthetisiert. Dabei wurde zunächst die Thiolfunktion durch Umsetzung mit einem Äquivalent NaOEt deprotoniert. Nach Substitution mit 1,3-Dibrompropan wurde das Diamin^[189] als dunkelbraunes Öl mit einer Ausbeute von 88.0 % erhalten.

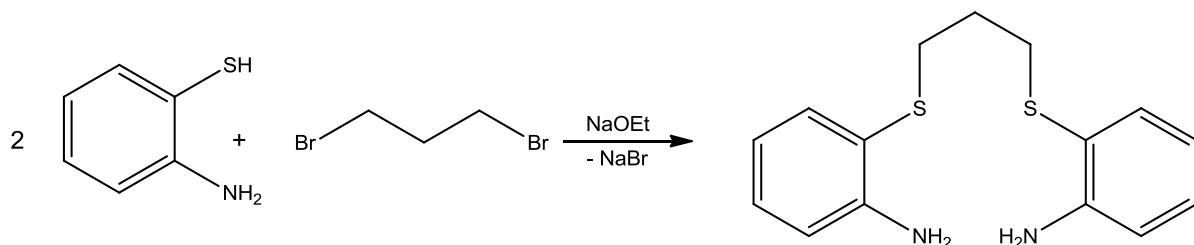


Abb. 3.2: Synthese der Diamine am Beispiel von 1,3-Bis(aminophenylthiopropan).

In einer analogen Synthese wurde das Diamin 1,2-Bis(aminophenylthio)ethan als Vorstufe der Liganden **L5** und **L6** dargestellt. Der Ethylenspacer wurde durch die Substitution mit 1,2-Dibromethan eingeführt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol^[190] konnte das Produkt als hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 77.8 % erhalten werden.

Das aliphatische Diamin 2,2'-(Ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl))diethanamin wurde als Vorstufe für die Synthese des Liganden **L7** nach literaturbekannter Vorschrift dargestellt^[191]. Dazu wurde 2-Aminoethanethiolhydrochlorid mit zwei Äquivalenten NaOEt deprotoniert. Nach anschließender Reaktion mit 1,2-Dibromethan konnte das Diamin als gelbes Öl mit einer

Ausbeute von 65.8 % erhalten werden. Das Öl reagiert mit CO₂ aus der Luft und muss daher unter Schutzgas gelagert werden und zügig zum Guanidin umgesetzt werden.

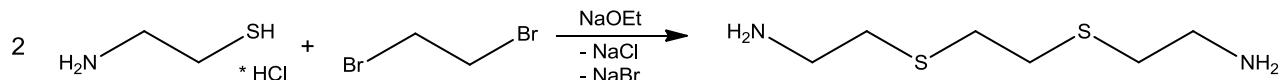


Abb. 3.3: Synthese der aliphatischen Diamin-Vorstufe.

Die aromatischen und aliphatischen Bisguanidinliganden **L5**, **L6** und **L7** wurden erstmals von Y. Yang^[192] 2014 im Rahmen ihrer Bachelorarbeit synthetisiert und teilweise charakterisiert.

Für die Synthese der Monoguanidinliganden konnten kommerziell erhältliche Amine als Vorstufen eingesetzt werden.

3.3 Verwendete Vilsmeier-Salze

In der Literatur ist die Synthese unterschiedlich substituierter Chlorformamidinium-Chloride beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Synthese der Guanidinliganden die Vilsmeier-Salze N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (TMG) und N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (DMEG) eingesetzt.

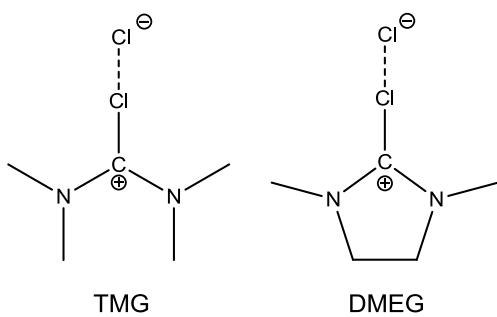


Abb. 3.4: Vilsmeier-Salze, die für die Ligandensynthese eingesetzt wurden.

Beide Salze können aus den entsprechenden Harnstoffderivaten und Phosgen^[153] bzw. Oxalylchlorid^[193] nach den in der Literatur beschriebenen Standardmethoden mit nahezu quantitativen Ausbeuten dargestellt werden.

Die Vilsmeier-Salze unterscheiden sich in ihren sterischen Eigenschaften, die auch die Donoreigenschaften des Imin-Stickstoffs der Guanidinfunktion beeinflussen. Da die Vilsmeier-Salz sehr hygroskopisch sind und sich unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit zum Harnstoffderivat und HCl zersetzen, mussten die Umsetzungen unter Schutzgasatmosphäre und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel erfolgen.

3.4 Synthese der Liganden

Die Synthese der Guanidin- und Bisguanidinliganden erfolgt nach literaturbekanntem Syntheseprotokoll^[153] ausgehend von einem Amin oder Diamin und einem Vilsmeiersalz. Triethylamin wird als Hilfsbase eingesetzt, um die bei der Kondensationsreaktion entstehende HCl abzufangen, sodass sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschiebt, woraus eine Steigerung der Ausbeute resultiert.

Das Amin oder Diamin wird mit einem Äquivalent Triethylamin pro Aminfunktion in absolutiertem Acetonitril vorgelegt und unter Eiskühlung mit dem ebenfalls in absolutiertem Acetonitril gelöstem Vilsmeier-Salz (ein Äquivalent pro NH₂-Gruppe) versetzt. Nach Reaktionszeiten von drei bis sechs Stunden wird das bei der Reaktion entstehende HNEt₃Cl durch die Zugabe von einem Äquivalent NaOH bezogen auf das eingesetzte Triethylamin zum freien NEt₃ umgesetzt, welches mit dem Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt wird. Das resultierende Guanidinium-Hydrochlorid wird mit 50 %-iger KOH-Lösung zum freien Guanidin deprotoniert. Nach Extraktion mit Acetonitril und anschließender Entfernung des Lösungsmittels konnten nach diesem Syntheseprotokoll drei Guanidinliganden und ein Bisguanidinligand resynthetisiert werden. Drei Bisguanidinliganden wurden erstmals synthetisiert. Die Liganden wurden mit Ausbeuten von 71 % bis 98 % als Öle oder Feststoffe erhalten.

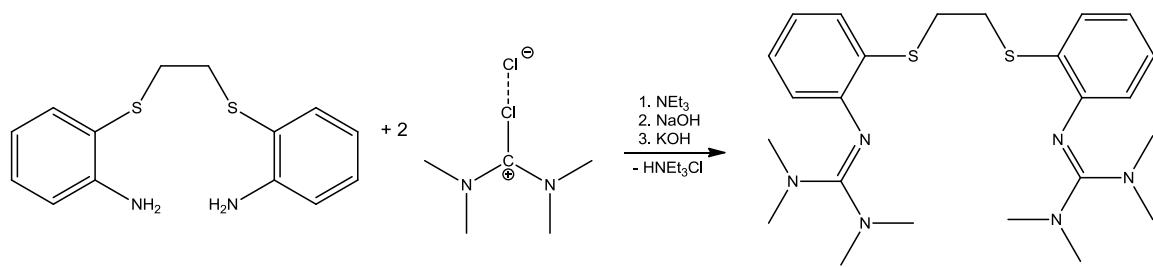


Abb. 3.5: Synthese eines Guanidinliganden am Beispiel des Bisguanidins **L5**.

In Abbildung 3.6 sind die neuartigen Bisguanidinliganden mit Schwefeldonorfunktionen und Ethylenspacer sowie ein neuartiger Carboxylatligand gezeigt, Abbildung 3.7 gibt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit resynthetisierten Liganden.

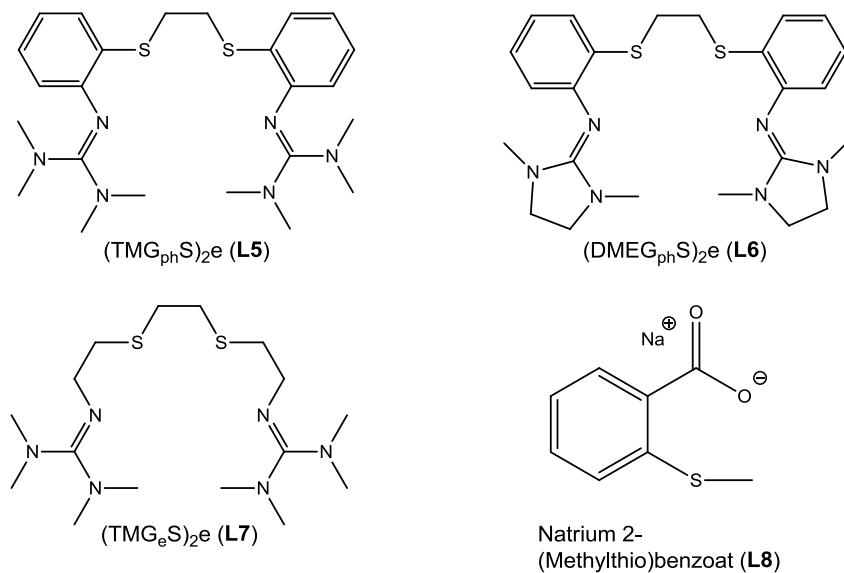
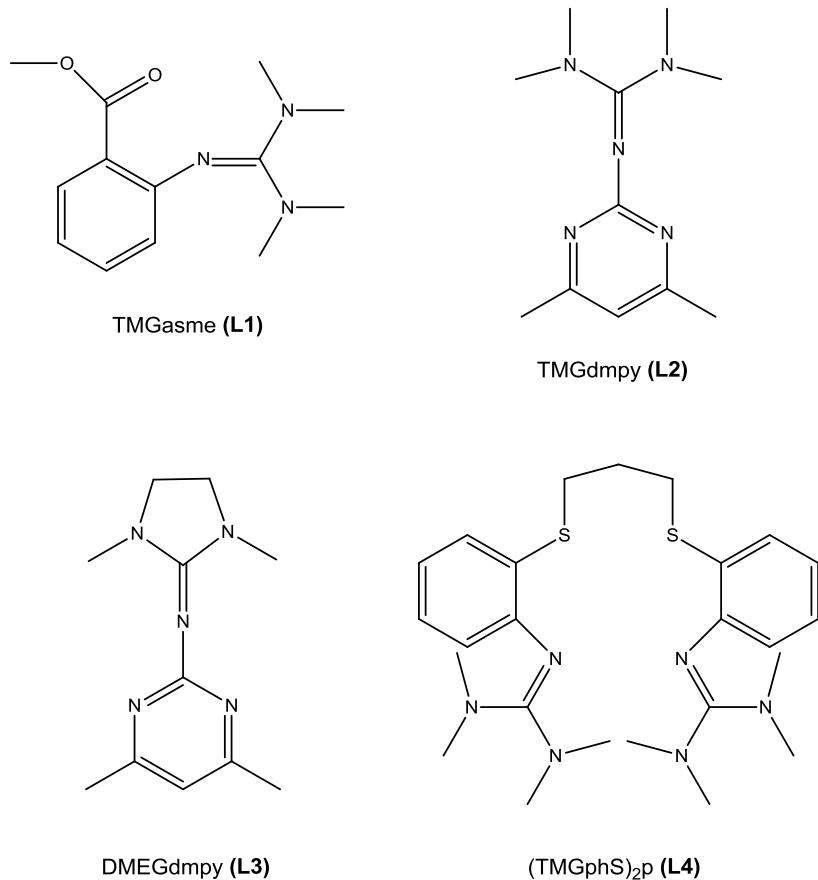
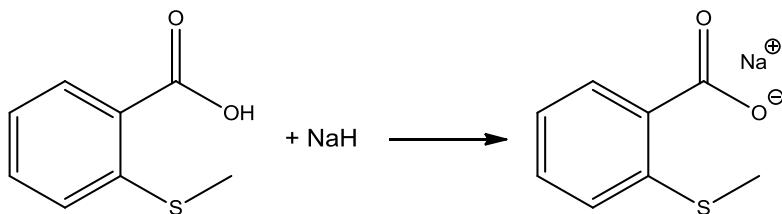


Abb. 3.6: Neuartige Liganden.

**Abb. 3.7:** Im Rahmen dieser Arbeit resynthetisierte Liganden.

Der Carboxylatligand **L8** wird als Natriumsalz durch die Deprotonierung von 2-(Methylthio)benzoësäure dargestellt. Dazu wird das Benzoësäurederivat in einem Gemisch aus absolutiertem Diethylether und absolutiertem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird zu einer Suspension von NaH in absolutiertem Diethylether getropft. Das Natriumsalz fiel als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % aus und kann ohne weitere Reinigungsschritte für die Komplexsynthese eingesetzt werden.

**Abb. 3.8:** Synthese von Natrium 2-(Methylthio)benzoat (**L8**).

Die dargestellten Liganden eignen sich zur Synthese von einkernigen und zweikernigen Kupferkomplexen. Außerdem konnte mit dem Liganden **L1** auch ein einkerniger Cobaltkomplex dargestellt werden.

3.5 Eigenschaften der Guanidinliganden

Die drei neuartigen Bisguanidinliganden 2,2-((Ethan-1,2-diyl-bis(sulfandiyl))bis(2,1-phenylen))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMG_{ph}S)₂e, **L5**), 2',2'-(Ethan-1,2-diyl-bis(sulfandiyl))bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin ((DMEG_{ph}S)₂e, **L6**) und 2',2'-(Ethan-1,2-diyl-bis(sulfandiyl))bis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMG_eS)₂e, **L7**) konnten nach der unter 3.4 beschriebenen Synthesestrategie in guten Ausbeuten dargestellt werden. **L5** ist ein dunkelbrauner Feststoff, während **L6** und **L7** als braune Öle dargestellt werden können. Wie die meisten Guanidinliganden sind auch **L5**, **L6** und **L7** lufempfindlich und hygroskopisch.

Die Liganden **L5**, **L6** und **L7** verfügen neben den Stickstoffdonorfunktionen über zusätzliche Thioether-Gruppen, die durch einen C₂-Spacer getrennt sind. Bei **L5** und **L6** befinden sich aromatische Spacer zwischen Stickstoff- und Schwefeldonorgruppen, bei **L7** sind S- und N-Donoratome durch Ethylengruppen getrennt.

Im IR-Spektrum zeigen die drei Bisguanidine einen ausgeprägten Fingerprint-Bereich. Die charakteristischen C=N-Valenzschwingungen zeigen sich als eine oder zwei Banden im Bereich von 1535 bis 1680 cm⁻¹ und liegen damit in dem für Guanidinfunktionen charakteristischen Bereich.

Die Methylprotonen der Guanidinfunktionen liegen im ¹H-NMR-Spektrum zwischen 2.62 und 2.75 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich die Methylkohlenstoffe der Guanidingruppen im Bereich von 35 und 40 ppm. Die charakteristischen Peaks der zentralen Guanidin-Kohlenstoffatome finden sich im ¹³C-NMR im Bereich von 155 bis 161 ppm.

3.6 Kupferkomplexe mit Guanidinliganden oder Carboxylatliganden

3.6.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{TMGasme})\text{Cl}]$ (**K1**)

Für die Synthese von **K1** werden CuCl und TMGasme (**L1**) im Verhältnis 1:1.1 in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Dabei kann eine sofortige Gelbfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Gelbe Kristalle von **K1**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, konnten nach mehreren Wochen durch Gasphasendiffusion von Diethylether mit einer Ausbeute von 47 % erhalten werden. Die Luftempfindlichkeit von **K1** zeigt sich bereits bei kurzem Luftkontakt durch eine Grünfärbung des Komplexes, welche wahrscheinlich durch die Bildung einer Cu(II)-Spezies verursacht wird. In Lösung zeigt die Verbindung eine ähnliche Reaktion.

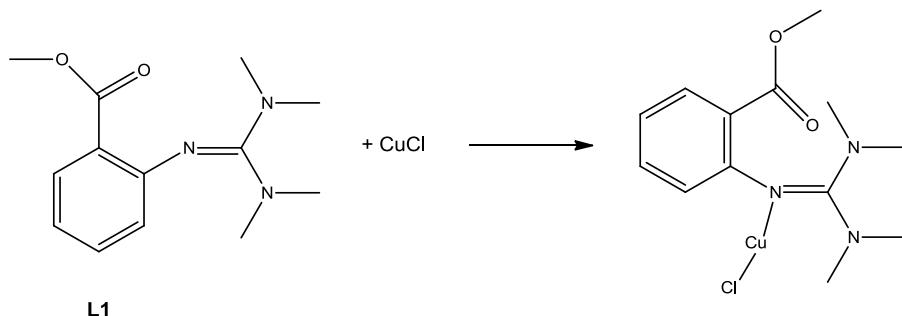


Abb. 3.9: Darstellung von **K1**.

Das Kupferatom in **K1** ist linear von einem Chlorliganden und der Stickstoff-Donorfunktion von TMGasme umgeben. Die Sauerstoff-Donorfunktion von **L1** ist nicht an der Koordination beteiligt.

Der Komplex **K1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dabei ergeben sich die Gitterkonstanten zu $a = 11.050(1)$, $b = 21.475(1)$, $c = 14.504(1)$ Å und $\beta = 117.74(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0288$ und $wR2 = 0.0727$.

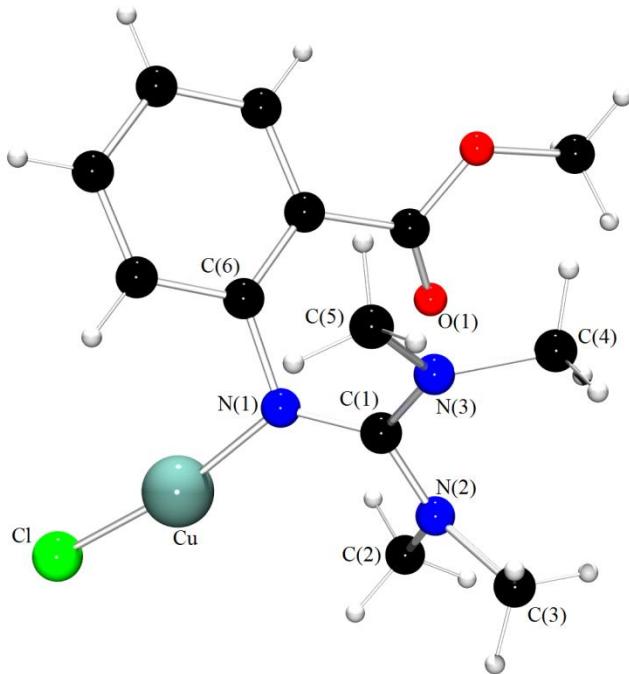


Abb. 3.10: Molekülstruktur von **K1(I)** im Kristall.

In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Moleküle von **K1** vor, die sich in ihren Bindungslängen und Bindungswinkeln unterscheiden. Zur Unterscheidung werden sie als **K1(1)** und **K1(2)** bezeichnet. Die Tabellen 3.1 und 3.2 geben einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **K1(1)** und **K1(2)**.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K1(I)**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	1.885(2)	C(1)-N(1)	1.334(2)
Cu-Cl	2.096(1)	C(1)-N(2)	1.345(2)
Cu···O(1)	3.918	C(1)-N(3)	1.363(2)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-Cl	170.61(5)	C(1)-N(1)-Cu	130.89(1)
N(1)-C(1)-N(2)	120.75(2)	C(1)-N(1)-C(6)	119.36(1)
N(1)-C(1)-N(3)	121.72(2)	Cu(1)-N(1)-C(6)	109.62(1)
N(2)-C(1)-N(3)	117.52(2)		

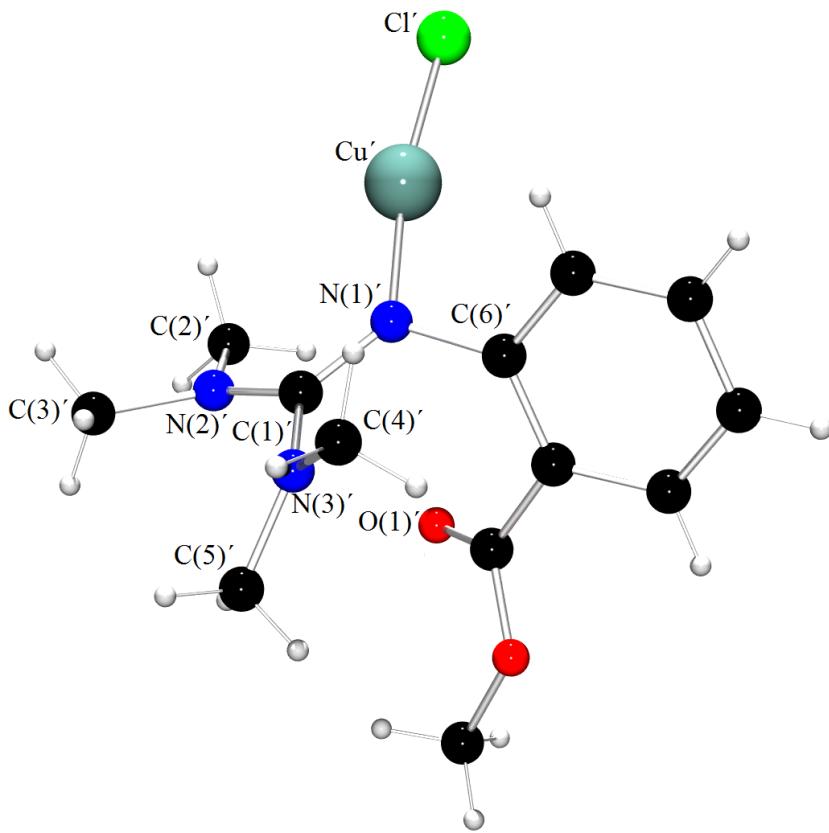


Abb. 3.11: Molekülstruktur von **KI(2)** im Kristall.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **KI(2)**.

Bindungslängen [Å]			
Cu(1)'-N(1)'	1.882(1)	C(1)'-N(1)'	1.331(2)
Cu(1)'-Cl(1)'	2.093(1)	C(1)'-N(2)'	1.345(2)
Cu'…O(1)'	4.160	C(1)'-N(3)'	1.362(2)
Bindungswinkel [°]			
N(1)'-Cu(1)'-Cl(1)'	173.90(5)	C(1)'-N(1)'-Cu(1)'	128.77(1)
N(1)'-C(1)'-N(2)'	120.37(2)	C(1)'-N(1)'-C(6)'	118.92(1)
N(1)'-C(1)'-N(3)'	121.93(2)	Cu(1)'-N(1)'-C(6)'	112.19(1)
N(2)'-C(1)'-N(3)'	117.69(2)		

Die mittlere Cu-N^{Imin}-Bindungslänge beträgt 1.884 Å, der mittlere Cu-Cl-Bindungsabstand 2.095 Å.

In beiden Komplexen sind die Bindungsabstände des zentralen Guanidin-Kohlenstoffs zu den Imin- und Aminstickstoffatomen von vergleichbarer Länge. Somit ist eine Delokalisierung der π -Elektronen über die gesamte Guanidinfunktion ermöglicht. Erwartungsgemäß ist die C(1)’-N(1)’-Bindung etwas kürzer als die Bindungen des Guanidin-Kohlenstoffs zu den beiden Amin-Stickstoffen, somit sollte die C-N^{Imin}-Bindung über Doppelbindungscharakter verfügen. Auffällig ist jedoch, dass sich die beiden C-N^{Amin}-Bindungsabstände deutlich voneinander unterscheiden. Die kürzere Amin-Bindung ist im Mittel 1.345 Å lang und ist mit der Imin-Bindung vergleichbar, während die zweite Kohlenstoff-Amin-Bindung mit einer mittleren Länge von 1.363 Å deutlich verlängert ist. Möglicherweise beruht die deutliche Verkürzung der Amin-Bindung auf Packungseffekten im Kristall. Aber auch eine Verdrillung der Aminfunktion wäre eine mögliche Ursache für den signifikanten Unterschied der beiden C-N^{Amin}-Bindungen.

Der Strukturparameter ρ ist ein Maß für die Delokalisierung des π -Elektronensystems innerhalb einer protonierten oder an ein Metallion koordinierten Guanidin gruppe. ρ kann mit der folgenden Formel berechnet werden: $\rho = \frac{2a}{(b+c)}$. Mit a wird der Bindungsabstand zwischen dem zentralen Guanidin-Kohlenstoff und dem Imin-Stickstoff bezeichnet, b und c sind als die Bindungslängen zwischen dem Guanidin-C und den beiden Aminstickstoffen definiert^[194].

Für **K1** ergibt sich, gemittelt über beide Moleküle innerhalb der asymmetrischen Einheit, der Strukturparameter zu $\rho = 0.984$, sodass von einer moderaten Ladungsdelokalisation innerhalb der CN₃-Einheit ausgegangen werden kann.

Die zentralen Kupferionen sind nicht ideal linear koordiniert, der mittlere Winkel ergibt sich zu 172.26° und zeigt damit nur eine geringe Abweichung von 180°.

Die zentralen Guanidin-Kohlenstoffe sind jeweils von drei Nachbaratomen umgeben. Die resultierenden Winkelsummen betragen für **K1(1)** und **K2(2)** 360.0°. Folglich sind die Kohlenstoffe C(1) und C(1)’ planar. Die Bindungswinkel zeigen nur geringe Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel (120°).

Die Iminstickstoffe sind ebenfalls von drei Nachbaratomen trigonal umgeben. Die Winkelsummen ergeben sich zu 359.9°, sodass auch diese Atome als planar und sp²-hybridisiert betrachtet werden können, allerdings weichen die Winkel um mehr als 7° vom idealtypischen Winkel ab. Auch die Amin-Stickstoffe sind trigonal umgeben. Für **K1(1)** wurden die Winkelsummen zu 358.9° und 360° bestimmt. Auch diese Atome sind somit planar und sp²-hybridisiert. Auch die Amin-Funktionen von **K1(2)** sind mit Winkelsummen

von 359.3° und 359.9° planar und sp^2 -hybridisiert. Auch hier kann eine Abweichung vom idealtypischen Winkel beobachtet werden. Eine Übersicht über die Bindungswinkel der Aminstickstoffe findet sich im Anhang (Tab. A1 und A2).

Der Ligand **L1** verfügt neben der Stickstoff-Donorfunktion des Guanidins über eine zusätzliche Sauerstoff-Donorfunktion und könnte somit als Chelatligand fungieren. In **K1** erfolgt allerdings keine Koordination von Cu durch die Sauerstofffunktion. Da der Carbonylsauerstoff mit 4.039 \AA (gemittelt) eine große Distanz zum Kupferatom hat, ist eine bindende Wechselwirkung auf Grund der Entfernung nicht möglich. Auch können intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Kupferatom und der Carbonylfunktion auf Grund des Abstands von 3.996 \AA ausgeschlossen werden.

Nach dem HSAB-Konzept von Lewis bevorzugt Cu(I) eher weichere Donorfunktionen, während Sauerstoff als eher harte Base bevorzugt Cu(II) koordiniert. Eine Koordination von **L1** als Chelatligand in einer Cu(II)-Verbindung sollte möglich sein.

Ein Vergleich der IR-Spektren von **K1** und der freien Guanidin-Verbindung **L1** zeigt ein deutlich komplizierteres Ausspaltungsmuster für **K1**. Erwartungsgemäß ist die C=N-Valenzschwingung zu einer kleineren Wellenlänge verschoben, da die Iminstickstofffunktion als Elektronenpaardonorligand koordiniert. Aus der Koordination resultiert eine Schwächung der C=N-Bindung, welche die Ursache für die Frequenzverschiebung im IR-Spektrum ist.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen sollte genauer ermittelt werden, ob eine Koordination von Cu(I) durch die Carbonylfunktion des Liganden **L1** theoretisch möglich ist. Für die Berechnungen wurde das Funktional TPSSh mit dem Basissatz def2-TZVP^[195] verwendet. Die Symmetrieeoptimierung von **K1** zeigt, dass die Energiedifferenz zwischen **K1** und der optimierten Struktur nur ca. 4 kJ/mol beträgt. Die Kristallstruktur ist um diesen Betrag energetisch begünstigt. Abbildung 3.12 zeigt die Molekülstruktur des symmetrieeoptimierten Komplex **K1** im Kristall. Anschließend wurde die Carbonylfunktion so gedreht, dass sich die Entfernung zum Kupferatom auf ca. 1.9 \AA reduziert, so dass eine bindende Wechselwirkung möglich wäre. Die resultierende Struktur wurde geometrieeoptimiert, dabei zeigte sich, dass sie energetisch geringfügig ungünstiger ist als die auf der Kristallstruktur basierende geometrieeoptimierte Struktur. Allerdings kommt es auch in der geometrieeoptimierten Struktur von **K1** mit reduziertem Abstand zwischen der Carbonylfunktion und dem Kupferatom zu einer Vergrößerung des Cu-O^{Carbonyl}-Abstands. Der Abstand vergrößert sich auf 2.925 \AA ,

sodass auch in dieser Konformation bindende Wechselwirkungen zwischen Cu und dem Sauerstoffatom ausgeschlossen werden können.

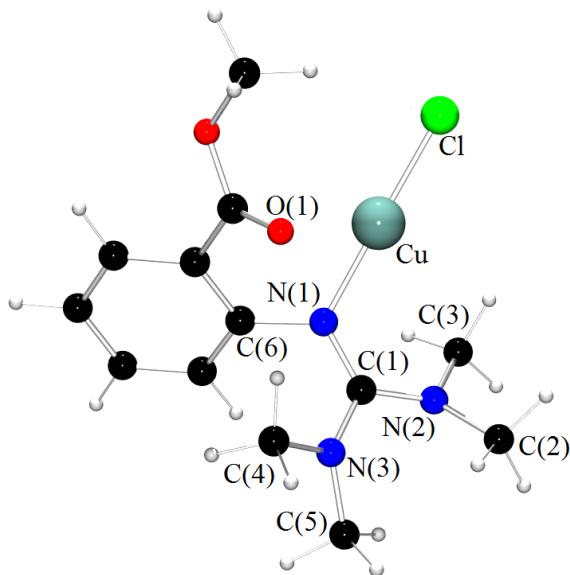


Abb. 3.12: Geometrieoptimierte Molekülstruktur von **K1** im Kristall.

Möglicherweise könnte Cu(I) auch durch die Sauerstoff-Donorfunktion koordiniert werden, wenn statt des Chlorid-Ions ein anderes, größeres Ion koordiniert wäre und so eine Delokalisierung der negativen Ladung des Sauerstoffs möglich wäre.

Das UV/Vis-Spektrum von **K1** wurde bei Raumtemperatur in Acetonitril gemessen. Die Analytkonzentration betrug $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Wie in Abbildung 3.13 gezeigt, weist **K1** im nichtsichtbaren Bereich drei Absorptionsmaxima bei 324 nm ($\epsilon = 45300 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$), 273 nm ($\epsilon = 1.23 \cdot 10^5 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 231 nm ($\epsilon = 2.88 \cdot 10^5 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf. Die Absorptionsmaxima bei 324 nm und 273 nm können möglicherweise Cu(I) \rightarrow N(σ)-MLCT-Übergängen zugeordnet werden. Das Absorptionsmaximum bei 231 nm ist wahrscheinlich ein $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang innerhalb der C=N-Bindung des Guanidinliganden.

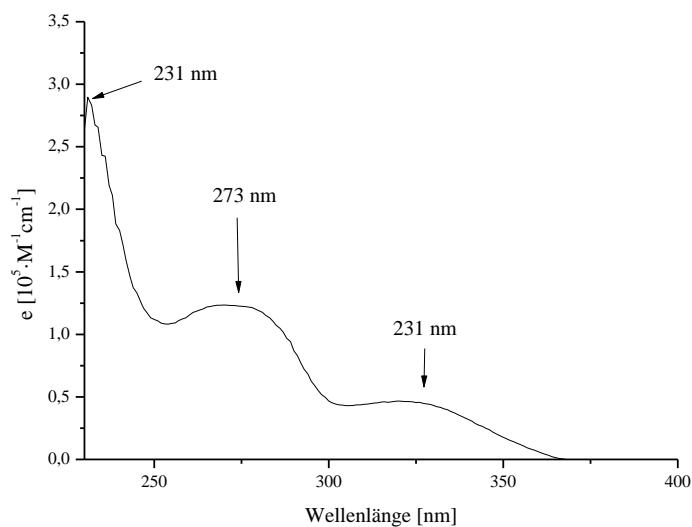


Abb. 3.13: UV/Vis-Spektrum von **K1** ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, in Acetonitril).

Für den symmetrieoptimierten Komplex wurden UV/Vis-Spektren in Acetonitril mit verschiedenen Funktionalen gerechnet. Zur Rechnung wurden die Funktionale B3LYP und TPSSh mit dem Basissatz def2tzvp^[195] genutzt. Abbildung 3.14 zeigt einen Vergleich der gerechneten Spektren des symmetrieoptimierten Komplexes mit den unterschiedlichen Funktionen sowie den experimentell ermittelten Daten. Beide Spektren zeigen im nichtsichtbaren Wellenlängenbereich eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum. Allerdings zeigt das unter Verwendung des Funktionals TPSSh gerechnete UV/Vis-Spektrum ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Wellenlängenbereich bei 465 nm. Dieses Absorptionsmaximum wurde mit dem Funktional B3LYP nicht berechnet. Da auch die mit verschiedenen Komplezkonzentrationen gemessenen Spektren nur Absorptionsmaxima im nichtsichtbaren Spektralbereich zeigten, scheinen die mit dem Funktional B3LYP durchgeführten Rechnungen deutlich besser mit tatsächlich gemessenen Charakteristika der Verbindung **K1** übereinzustimmen.

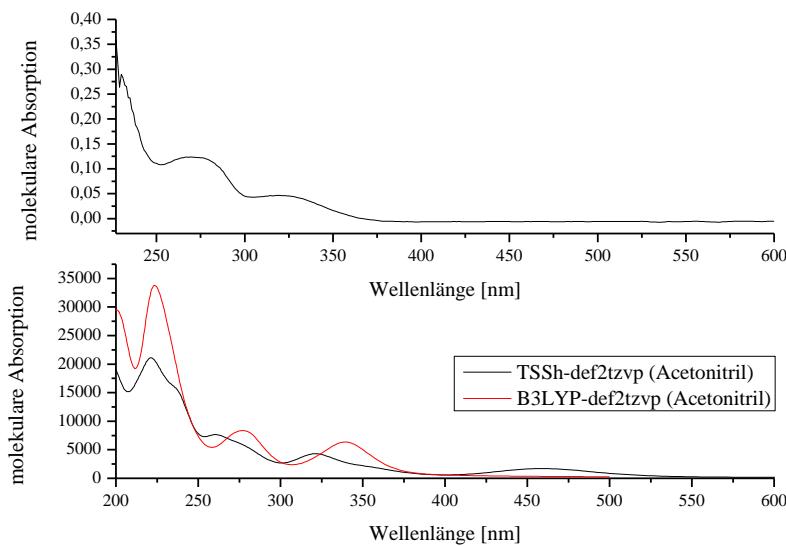


Abb. 3.14: Vergleich des gemessenen und der gerechneten UV/Vis-Spektren von **K1** (oben: gemessenes Absorptionsspektrum, unten: mit verschiedenen Funktionalen gerechnete Spektren).

Zur genaueren Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften wurde **K1** cyclovoltammetrisch untersucht. Dazu wurde **K1** mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Acetonitril gelöst. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Die im Folgenden angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+).

Das Cyclovoltammogramm von **K1** (siehe Abb. 3.15) zeigt bei -0.87 V im oxidativen Bereich einen scharfen Stromanstieg („Spike“), der sehr wahrscheinlich durch Ablagerungen von **K1** oder Folgeprodukten der elektrochemischen Reaktionen auf der Elektrode verursacht wird. Zusätzlich sind im oxidativen Bereich des Spektrums noch zwei weitere Peaks, die irreversiblen Oxidationsvorgängen zugeordnet werden können, zu beobachten. Die Oxidationspotentiale ergeben sich zu -0.02 V und 0.85 V. Im reduktiven Bereich zeigt das Cyclovoltammogramm lediglich einen schwach ausgeprägten Peak, der ebenfalls von einem irreversiblen Prozess verursacht wird. Das Reduktionspotential für diesen Vorgang wurde zu -0.27 V bestimmt. Da **K1** neben dem Kupferatom auch ein Chloridion erhält, ist eine Zuordnung der Potentiale zu elektrochemischen Prozessen auf Grund der ähnlichen Redoxpotentiale von Cu(I) und Cl⁻ erschwert.

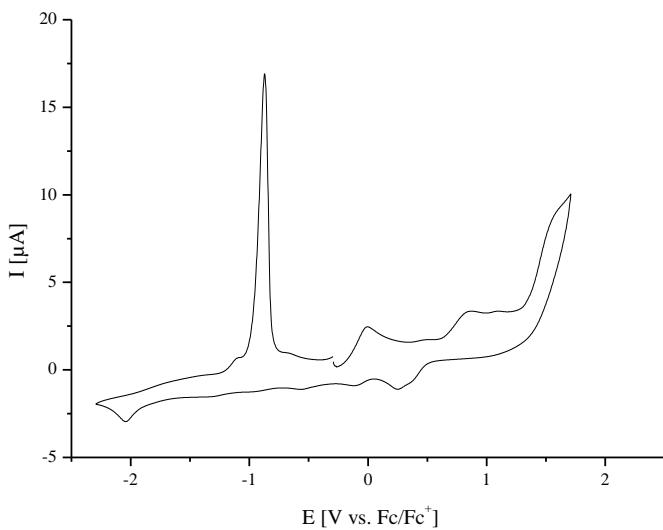


Abb. 3.15: Cyclovoltammogramm von **K1** in Acetonitril.

Der Ligand TMGasme wurde erstmals von *E. Akin*^[188] synthetisiert und charakterisiert. Bei der Umsetzung von FeCl_2 mit einem Äquivalent TMGasme konnte der neutrale Komplex $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ (siehe Abb. 3.16) synthetisiert werden.

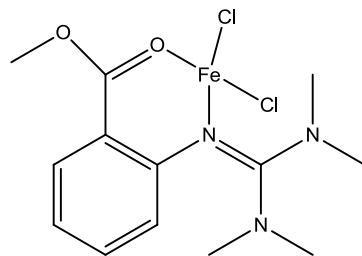


Abb. 3.16: $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ ^[188]

In der Eisenverbindung erfolgt die Koordination von Fe(II) sowohl über die Imin-Funktion als auch über das Carbonylsauerstoffatom. Der Komplex hat eine verzerrt-tetraedrische Geometrie. Die $\text{Fe-N}^{\text{Imin}}$ -Bindung in $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ ist mit $2.053(3)$ Å deutlich länger als die $\text{Cu-N}^{\text{Imin}}$ -Bindung in **K1**. Der Bindungsabstand zum Carbonyl-Sauerstoff beträgt $2.067(3)$ Å, die mittlere Fe-Cl -Bindungslänge beträgt 2.253 Å^[188] und ist damit ebenfalls länger als in **K1**. $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ zeigt, dass der Ligand **L1** in der Lage ist, Metallionen auch über die Carbonylfunktion zu koordinieren und damit als Chelatligand reagieren kann.

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für Cu(I)-Komplexe mit linearer oder quasilinear Koordinationsgeometrie, da Cu(I) eine tetraedrische Koordinationsumgebung bevorzugt. Ein Beispiel für einen Cu(I)-Komplex in dem das Kupferatom linear durch einen Stickstoffliganden und ein Chlorid koordiniert wird, wurde 2011 von *Train et al.*^[196] veröffentlicht. Die Koordination erfolgt über den Imidazolring des Liganden 1,5-Dimethyl-3-(2'-imidazolyl)-6-oxoverdazyl (imvdO). Der Ligand verfügt über eine zweite potentielle Stickstoffdonorfunktion, so dass theoretisch eine trigonal-planare Geometrie möglich wäre. Allerdings ist der Abstand zu der zweiten Donorfunktion mit 2.598(3) Å länger als eine koordinative Wechselwirkung^[196]. Auch dieser Ligand verfügt neben den Stickstoffdonorfunktionen über eine Sauerstofffunktion, die bei Umsetzungen mit Nickel koordinierende Eigenschaften gezeigt hat^[197]. Bei der Umsetzung mit Cu(I)Cl konnte allerdings ähnlich wie in **K1** keine bindende Cu-O-Wechselwirkung beobachtet werden. [CuCl(imvdO)] ist in Abb. 3.17 gezeigt.

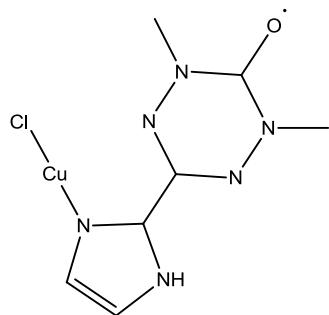


Abb. 3.17: Der Komplex [CuCl(imvdO)] mit einem linear koordinierten Cu(I)^[196].

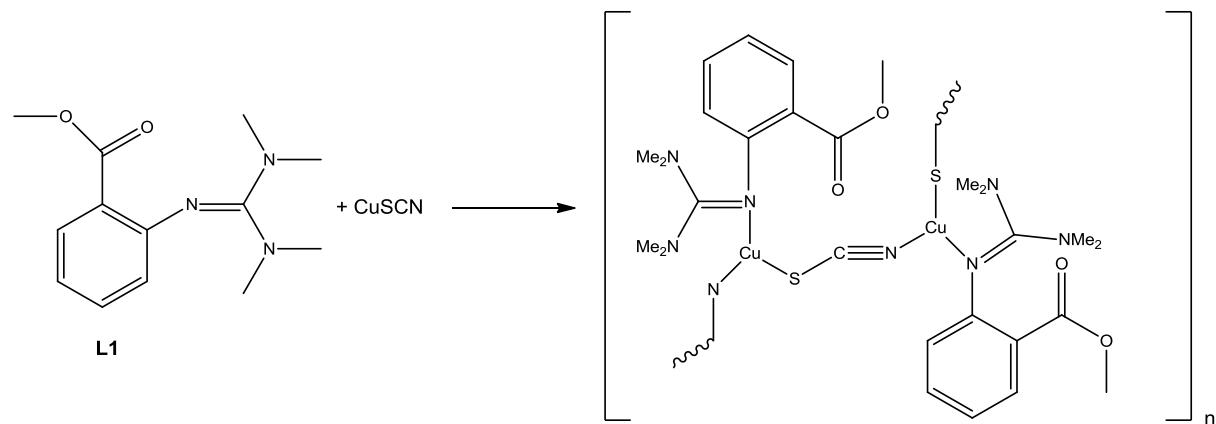
Der N-Cu-Cl-Winkel ergibt sich zu 175.38°. Damit weicht der Komplex von *Train et al.*^[196] etwas weniger von der Linearität ab als **K1**. Die Bindungslängen in [CuCl(imvdO)] und **K1** (gemittelt über beide Moleküle in der asymmetrischen Einheit) unterscheiden sich kaum. So beträgt die mittlere Cu-N-Bindungslänge in **K1** 1.884 Å, die Cu-N-Bindungslänge des Komplexes von *Train et al.*^[196] beträgt 1.887(3) Å. Auch die Cu-Cl-Bindungsabstände unterscheiden sich kaum (2.095 Å für **K1** und 2.110(1) Å für [CuCl(imvdO)])^[196]. Tabelle 3.3 gibt eine vergleichende Übersicht über ausgewählte Bindungsabstände der Verbindungen **K1**, [Fe(TMGasme)Cl₂] und [CuCl(imvdO)]. Für **K1** sind die gemittelten Abstände aus beiden Komplexen innerhalb der asymmetrischen Einheit angegeben.

Tab. 3.3: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände ($M = Cu, Fe$).

	Bindungslängen [Å]		
	K1	[Fe(TMGasme)Cl ₂] ^[188]	[CuCl(imvdO)] ^[196]
M-N	1.884	2.053(3)	1.887(3)
M-Cl	2.095	2.253(3)	2.110(1)

3.6.2 Synthese und Charakterisierung von [Cu(TMGasme)(μ-SCN)]_n (K2)

Die Darstellung von **K2** erfolgt ausgehend von einem Äquivalent CuSCN, das in heißem Acetonitril vorgelegt wird. Die Suspension wird mit zwei Äquivalenten des Liganden TMGasme (**L1**) gelöst in Acetonitril versetzt und drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Filtration und Abkühlen auf Raumtemperatur wird die klare, braune Lösung mit Diethylether überschichtet. Nach zwei Tagen fällt **K2** in Form von farblosen Kristallen aus, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

**Abb. 3.18:** Darstellung von **K2**.

K2 kristallisiert als eindimensional-endloses Koordinationspolymer, bei dem die Kettenglieder durch Thiocyanat-Anionen verbrückt sind. Die Kupferatome sind trigonal-planar durch die Imin-Funktion von TMGasme, einem Schwefel des Thiocyanat und durch die Stickstofffunktion eines weiteren Thiocyanat-Anions koordiniert. Die Molekülstruktur des Koordinationspolymers ist in Abb. 3.19 gezeigt, die Struktur eines einzelnen Glieds aus der Kette zeigt Abb. 3.20.

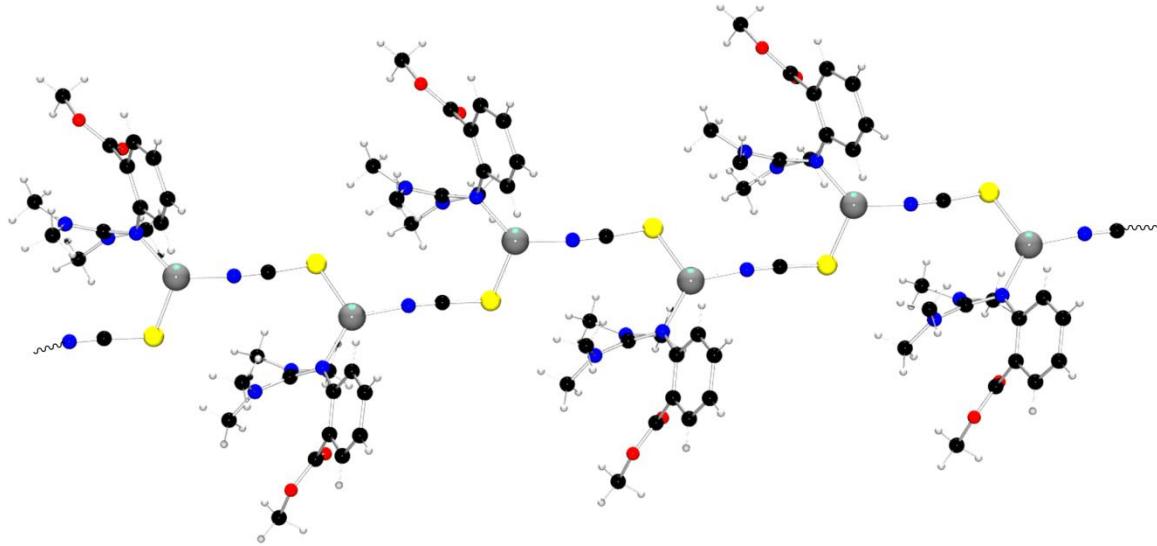


Abb. 3.19: Molekülstruktur von **K2** im Kristall.

Das Koordinationspolymer **K2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten des Komplexes in der Elementarzelle. Dabei ergeben sich folgende Gitterkonstanten: $a = 13.232(2)$, $b = 11.546(1)$, $c = 11.256(1)$ Å und $\beta = 103.05(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0287$ und $wR2 = 0.0709$.

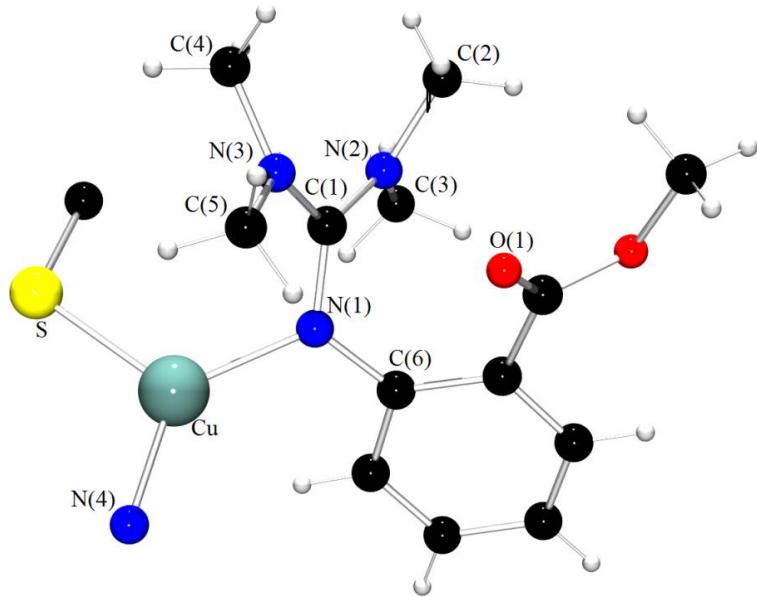


Abb. 3.20: Struktur eines Glieds aus der Kette von **K2**.

Kupfer liegt im Koordinationspolyeder in der Oxidationsstufe +1 vor. Die $Cu-N^{Imin}$ -Bindungslänge ist mit $1.973(1)$ Å länger als die zweite Cu-N-Bindung ($1.898(2)$ Å). Die Cu-

S-Bindung ist mit $2.266(1)$ Å erwartungsgemäß deutlich länger und liegt in der zu erwartenden Größenordnung einer Cu-S-Einfachbindung.

Cu(I) ist trigonal-planar koordiniert, wobei die Winkel deutlich von 120° , dem idealtypischen Bindungswinkel abweichen. So ist der N^{Imin}-Cu-N^{Thiocyanat}-Winkel mit 129.86° deutlich größer, während die anderen Winkel mit 111.52° bzw. 118.34° deutlich kleiner als 120° sind. Tabelle 3.5 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **K2**. Die Bindungswinkel der Amin-Stickstoffe N(2) und N(3) sind im Anhang in Tab. A3 aufgeführt.

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **K2**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	$1.973(1)$	C(1)-N(1)	$1.335(2)$
Cu-N(4)	$1.898(2)$	C(1)-N(2)	$1.356(2)$
Cu-S	$2.266(1)$	C(1)-N(3)	$1.348(2)$
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-N(4)	$129.86(6)$	C(1)-N(1)-Cu	$119.34(1)$
N(1)-Cu-S	$118.34(4)$	C(1)-N(1)-C(6)	$120.79(1)$
N(4)-Cu-S	$111.52(4)$	C(6)-N(1)-Cu	$119.36(1)$
N(1)-C(1)-N(2)	$122.98(1)$		
N(1)-C(1)-N(3)	$118.85(1)$		
N(2)-C(1)-N(3)	$118.15(1)$		

Das zentrale Guanidin-Kohlenstoffatom C(1) ist von drei Stickstoffatomen trigonal umgeben, die Winkelsumme ergibt sich zu 360.0° . Damit ist das Kohlenstoffatom planar, auch weichen die Bindungswinkel nur wenig vom idealtypischen Winkel ab.

Der Iminstickstoff N(1) ist ebenfalls dreifach umgeben. Die Summe der Winkel beträgt 359.5° , somit ist der Iminstickstoff planar und sp²-hybridisiert. Auch die beiden Amin-Stickstoffe N(2) und N(3) sind planar und sp²-hybridisiert (Winkelsummen 359.8° bzw. 359.3°). Während die Bindungswinkel um den Iminstickstoff allerdings nur eine geringe Abweichung von dem idealtypischen Winkel zeigen, weichen die Bindungswinkel der Aminstickstoffe um bis zu 5° vom idealtypischen Winkel ab.

Beim Vergleich der C-N^{Imin}- und der beiden C-N^{Amin}-Bindungslängen fällt auf, dass die Bindung zum Imin-Stickstoff mit 1.335(1) Å gegenüber den Bindungen zu den Amin-Stickstoffen erwartungsgemäß verkürzt ist. Folglich kann für die C(1)-N(1)-Bindung teilweise Doppelbindungscharakter angenommen werden.

Der Strukturparameter ρ gibt das Ausmaß der Delokalisierung des Elektronensystems innerhalb der Guanidinfunktion an^[194]. Für **K2** ergibt sich ein Wert von $\rho = 0.988$. Damit kann von einer Delokalisierung innerhalb der Guanidinfunktion ausgegangen werden.

Der Cu-Cu-Abstand zwischen zwei Gliedern der polymeren Kettenstruktur beträgt 5.947 Å.

Auch bei **K2** fällt auf, dass die Carbonylfunktion analog zum Komplex **K1** nicht an der Cu(I)-Koordination beteiligt ist. Cu(I) koordiniert bevorzugt weiche Donorfunktionen. Durch einen Austausch der eher harten Carbonylfunktion gegen eine weichere Schwefel-Donorfunktion sollte **K1** auch gegenüber Cu(I) als Chelatligand reagieren.

Ein Vergleich IR-Spektren von **K2** und dem freien Liganden TMGasme zeigt ein deutlich komplizierteres Aufspaltungsmuster für das Koordinationspolymer. Allerdings ist die Lage der Valenzschwingung der Guanidinfunktion in beiden Spektren trotz der Koordination des Iminstickstoffs nahezu identisch.

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **K2** wurde in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gemessen. Da die Absorptionsmessungen mit einer gesättigten Lösung des Koordinationspolymers durchgeführt wurden, ist eine Angabe des molaren Extinktionskoeffizienten nicht möglich. **K2** zeigte drei Absorptionsmaxima im nichtsichtbaren Bereich. Die Maxima liegen bei 324 nm, 279 nm und 234 nm.

Die elektrochemischen Eigenschaften des Polymers **K2** sollten durch Cyclovoltammetriemessungen charakterisiert werden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt, **K2** lag gelöst in Acetonitril ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L) vor. Die Oxidations- und Reduktionspotentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺. Die Cyclovoltammogramme zeigten zwei Oxidationspeaks bei 0.11 V und 0.44 V. Möglicherweise findet bei dieser Spannung nicht nur eine Oxidation von Cu(I), sondern auch eine Oxidation der im Komplex vorliegenden Thiocyanat-Ionen statt. Zum Vergleich wurde auch CuSCN elektrochemisch charakterisiert. Dabei konnte ein Oxidationspeak bei 0.56 V gemessen werden. Folglich ist auch bei **K2** eine Zuordnung der

gemessenen Potentiale zu elektrochemischen Prozessen erschwert, da sowohl Cu(I), als auch die Thiocyanat-Anionen redoxaktiv zu sein scheinen.

Polymere Cu(I)-Komplexe mit verbrückenden Thiocyanat-Ionen und Stickstoff-Donorligandensystemen sind in der Literatur häufig beschrieben, allerdings ist Cu(I) in den meisten Koordinationspolymeren vierfach koordiniert, woraus eine tetraedrische Koordinationsumgebung für Cu(I) resultiert.

Ein Beispiel für ein Cu(I)-Koordinationspolymer mit zweizähnigen Thioether-Guanidinliganden ist in Abb. 3.21 gezeigt. Die Kupferatome in diesen Kettenstrukturen sind vierfach koordiniert, woraus eine verzerrt-tetraedrische Geometrie des zentralen Kupferatoms resultiert. Die Cu-N^{lmin}-Bindungsabstände sind mit einem mittleren Bindungsabstand von 2.042 Å^[187] etwas länger als die vergleichbare Cu-N-Bindungslänge der Verbindung **K2**.

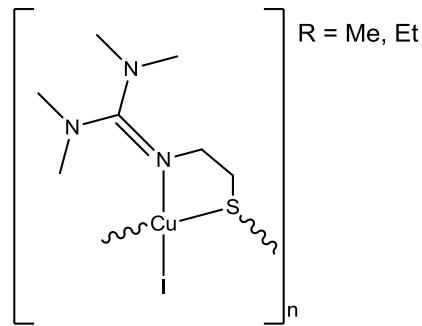


Abb. 3.21: Cu(I)-Koordinationspolymer mit zweizähnigen Guanidin-Thioether-Liganden^[187].

Ein weiteres Beispiel für ein eindimensional verknüpftes Koordinationspolymer mit verzerrt-tetraedrischer Geometrie am zentralen Kupferatom wurde von Padhye *et al*^[198] beschrieben. 4,5-Diaza-Fluoren-9-on (Dafone) reagiert als chelatisierender N₂-Donorligand, die Verbrückung erfolgt über die N- und S-Donorfunktionen von zwei SCN⁻. Der Cu-S-Bindungsabstand ist mit 2.374(2) Å etwas größer als in **K2**, die Cu-N-Bindungslängen sind mit 1.882(6) Å und 2.196(4) Å mit den für **K2** ermittelten Bindungsabständen vergleichbar. Auch in dieser Koordinationsverbindung ist die Cu-N^{Thiocyanat}-Bindungslänge kürzer als der Bindungsabstand zwischen Kupfer und den N-Donorfunktionen des Liganden^[198].

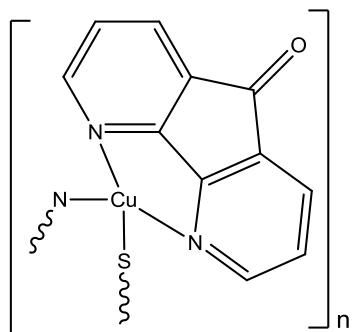


Abb. 3.22: Thiocyanatverbrücktes Cu(I)-Koordinationspolymer $[Cu(Dafone)(SCN)]_n$ mit zweizähnigem N-Donorligand^[198].

Weitere vierfach koordinierte Cu(I)-Koordinationspolymere mit verbrückenden Thiocyanat-Liganden wurden mit zweizähnigen Schiff'schen Basen^[199a], 1-Pyrazolyl-Pyridazin^[199b], 2,2'-Bipyridin^[199c] oder 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline^[199d] als chelatisierende N-Donorliganden beschrieben.

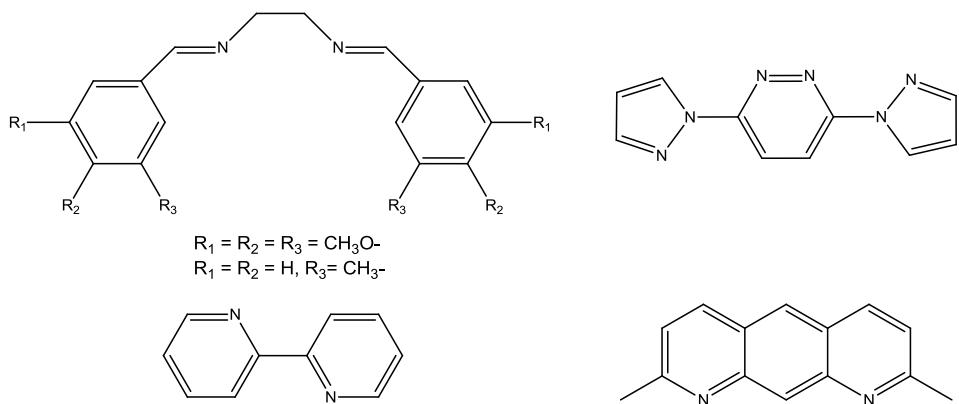


Abb. 3.23: Beispiele für N-Donorliganden, die mit CuSCN zu Koordinationspolymeren reagieren (oben links: Schiff'sche Basen, oben rechts: 1-Pyrazolyl-Pyridazin-System, unten links: 2,2'-Bipyridin, unten rechts: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline)^[199].

Bei der Recherche in der CCSD (Cambridge Crystal Structure Database) konnte nur ein Beispiel für ein SCN⁻-verbrücktes Cu(I)-Koordinationspolymer mit N-Donorligand und trigonal-planarer Geometrie gefunden werden. Als Ligand wird 2,6-Dimethylpyridin koordiniert. In dem resultierenden Komplex ($[CuL(SCN)]_n$ mit L = 2,6-Dimethylpyridin) ist das zentrale Kupferatom dreifach koordiniert, die Winkel weichen nur gering von 120° ab. Der Cu-S-Bindungsabstand liegt mit 2.232 Å in einer mit **K2** vergleichbaren Größenordnung,

auch die beiden Cu-N-Bindungsabstände mit 1.915(4) Å (Cu-N^{Thiocyanat}) und 1.993(3) Å^[200] unterscheiden sich nur geringfügig von den für **K2** ermittelten Längen.

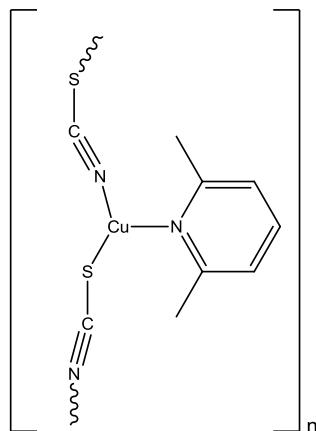


Abb. 3.24: Ein Glied aus der Kette des Cu(I)-Koordinationspolymer mit 2,6-Dimethylpyridin als Stickstoff-Donorligand^[200].

Die Tabelle 3.5 zeigt eine vergleichende Übersicht ausgewählter Bindungslängen literaturbekannter thiocyanatverbrückter polymerer Cu(I)-Komplexe und **K2**.

Tab. 3.5: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen thiocyanatverbrückter Cu(I)-Koordinationspolymere mit **K2**.

Bindungslängen [Å]				
	K2	Guanidin-Thioether ^[187]	[Cu(Dafone)(SCN)] _n ^[198]	[CuL(SCN)] ^[200]
Cu-N^{Ligand}	1.973(1)	2.042	1.882(6)	1.993(3)
Cu-N^{Thiocyanat}	1.898(1)		2.196(4)	1.915(4)
Cu-S^{Thiocyanat}	2.266(1)		2.374(2)	2.332

Während der Ligand TMGasme mit CuCl zum einkernigen, monomeren Komplex **K1** mit einem quasilinear koordinierten Kupferatom reagiert, bildet sich mit CuSCN ein eindimensional-endloses Polymer, bei dem die Monomere über SCN⁻ verknüpft sind. In dieser Verbindung ist das Kupferatom durch drei Liganden trigonal-planar koordiniert und zeigt

damit ein in der Literatur nur selten beschriebenes Koordinationsverhalten in polymeren Strukturen.

3.6.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu(TMGdmpy}_2\text{SCN}] (\text{K3})$

Für die Darstellung von **K3** werden CuSCN und der Ligand TMGdmpy (**L2**) im Verhältnis 1:2.2 in heißem Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtration wird die gelbe Reaktionsmischung mit Diethylether überschichtet. Über Nacht fallen gelbe Kristalle von **K3** aus, die mit Hilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die Ausbeute betrug 48 %.

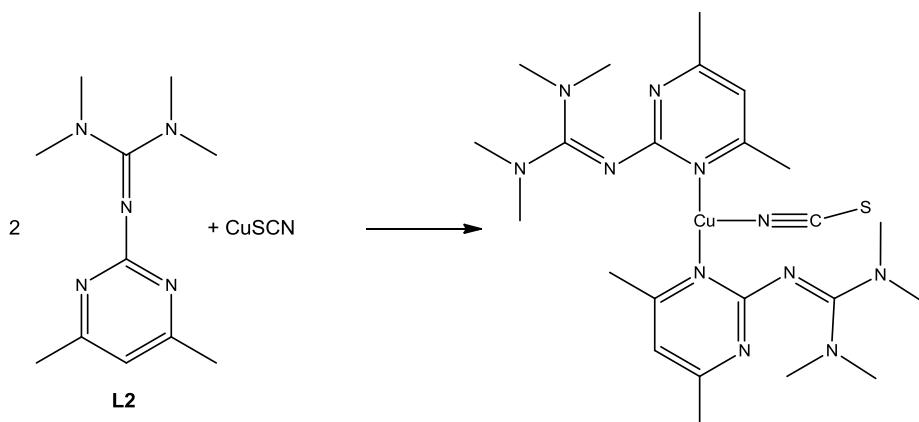


Abb.3.25: Darstellung von **K3**.

Das Kupferatom in **K3** liegt in der Oxidationsstufe +1 vor und wird von drei Stickstoffliganden koordiniert. Es koordinieren zwei Pyrimidinfunktionen von zwei Molekülen des Liganden TMGdmpy, das Thiocyanat-Anion reagiert als dritter Stickstoff-Ligand. Die Guanidin-Stickstoffe sind nicht an der Koordination beteiligt. Der Kupferkomplex reagiert als Feststoff und in Lösung sehr empfindlich auf Luftsauerstoff. Schon nach kurzem Luftkontakt kommt es zu einer Braunfärbung, die auf einen Oxidations- oder Hydrolysevorgang hindeutet.

K3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Dabei befinden sich vier Formeleinheiten des Komplexes in der Elementarzelle. Die Röntgenstrukturanalyse ergab

folgende Zellparameter: $a = 13.662(2)$, $b = 20.491(3)$, $c = 10.786(1)$ Å und $\beta = 111.26(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R_1 = 0.0395$ und $wR_2 = 0.0964$.

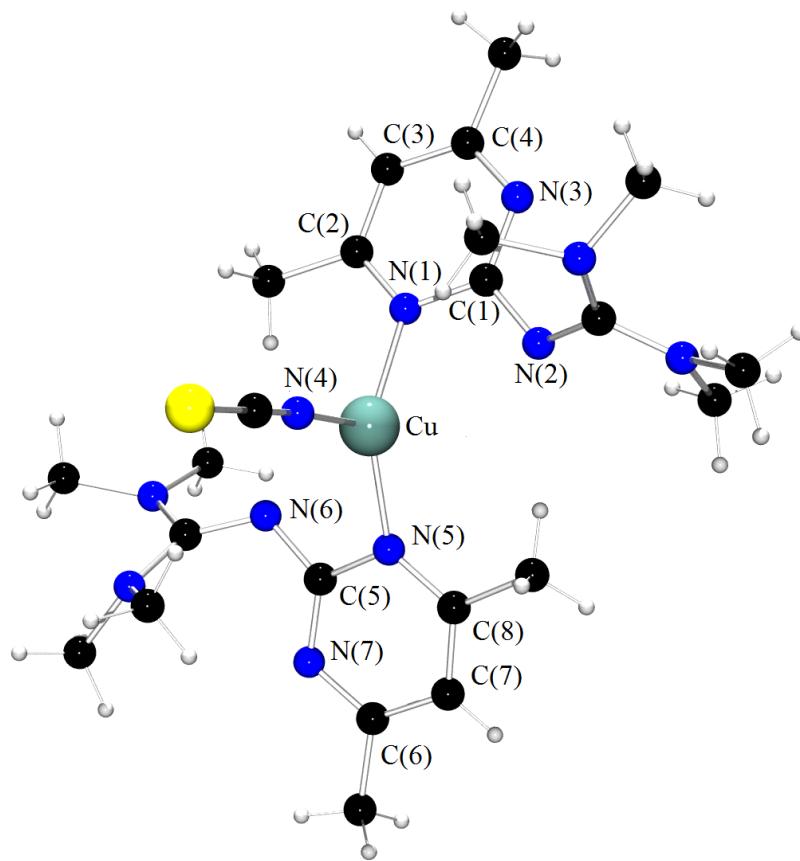


Abb. 3.26: Molekülstruktur von **K3** im Kristall.

Das zentrale Kupferatom in **K3** ist trigonal-planar koordiniert, die Bindungswinkel weichen allerdings deutlich vom idealtypischen Winkel ab.

Die Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungen sind mit 1.979(2) Å und 1.985(2) Å unterschiedlich lang, der mittlere Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungsabstand beträgt 1.982 Å. Die Bindung zwischen Cu und N^{Thiocyanat} ist mit 1.958(2) Å die kürzeste Cu-N-Bindung in diesem Komplex und liegt erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung wie die Cu-N^{Thiocyanat}-Bindungslängen des Koordinationspolymers **K2**. In der Tabelle 3.6 finden sich ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplex **K3**.

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **K3**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	1.979(2)	Cu···N(2)	2.825
Cu-N(4)	1.958(2)	Cu···N(6)	2.745
Cu-N(5)	1.985(2)		
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-N(4)	114.09(7)		
N(1)-Cu-N(5)	135.54(7)		
N(4)-Cu-N(5)	110.35(7)		

Das dreifach koordinierte Kupferatom ist mit einer Winkelsumme von 360.0° planar. Die Winkelsummen der koordinierenden Pyrimidin-Stickstoffatome betragen 359.6° und 359.0° . Somit sind N(1) und N(5) als Teile aromatischer Systeme ebenfalls planar und sp^2 -hybridisiert. Allerdings weichen die Bindungswinkel der Pyrimidin-Stickstoffe deutlich von 120° ab. Eine Übersicht über die Bindungsparameter der Pyrimidinfunktionen gibt die Tabelle A4 im Anhang.

Der mittlere Abstand zwischen Cu und den nichtbindenden Imin-Funktionen ergibt sich zu 2.785 Å, daher können bindende Wechselwirkungen ausgeschlossen werden. Theoretisch wären auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Cu und dem endständigen Schwefel des Thiocyanatliganden möglich. Da der Abstand zwischen Cu und einer Schwefelfunktion im Bereich von 8.987 Å liegt, sind auch intermolekular bindende Wechselwirkungen ausgeschlossen.

Ein Vergleich der IR-Spektren von **K3** und dem freien Liganden TMGdmPy zeigte erwartungsgemäß ein komplizierteres Aufspaltungsmuster für den Komplex. Allerdings verändert sich die Lage der C=N-Valenzschwindung kaum, da die Iminfunktion nicht an ein Metallzentrum koordiniert ist.

Auch der Komplex **K3** wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. **K3** wurde gelöst in Dichlormethan ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L) bei Raumtemperatur gemessen. Das UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 3.27 gezeigt. Der einkernige Komplex zeigt drei Absorptionsmaxima im nichtsichtbaren Bereich. Bei 326 nm zeigt sich eine relativ schwach ausgeprägte Schulter, die bei weiterer Verdünnung der Probe nicht mehr detektierbar war. Der molare Extinktionskoeffizient ergibt sich zu $5620 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, die Absorptionsbande kann

wahrscheinlich einem Cu(I) \rightarrow N(σ)-MLCT-Übergang zugeordnet werden. Ein weiteres, deutlich ausgeprägteres Absorptionsmaximum bei 275 nm ($\epsilon = 31800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) wird ebenfalls einem N(σ) \rightarrow Cu(I)-LMCT-Übergang zugeordnet. Das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 231 nm ($\epsilon = 42800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist wahrscheinlich ein $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang innerhalb der Guanidinfunktion des Liganden.

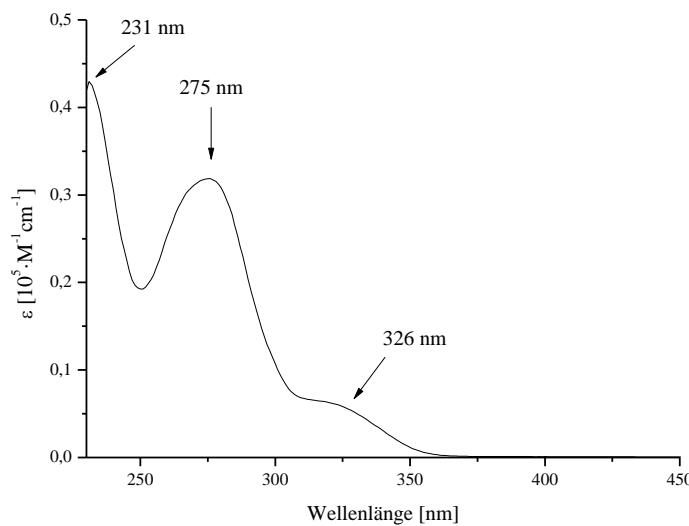


Abb. 3.27: UV/Vis-Spektrum von **K3** ($c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, in Dichlormethan).

Um das Redox-Verhalten der Verbindung **K3** näher zu charakterisieren, wurden von dem in Dichlormethan gelösten Komplex ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) Cyclovoltammogramme gemessen. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Die gemessenen Potentiale zeigten starke Schwankungen, die wahrscheinlich mit Konzentrationsveränderungen durch das Verdampfen des Lösungsmittels erklärt werden können. Alle Potentiale sind auf das Redoxpaar Fc/Fc $^+$ bezogen. Der Oxidationsprozess findet bei -0.28 V statt, für die Reduktion wurde ein Potential von -0.72 V ermittelt. Beide Prozesse sind irreversibel. Eine genaue Beschreibung der elektrochemischen Prozesse ist nicht möglich, da in dem Potentialbereich Cu(I), aber auch Thiocyanat-Ionen redoxaktiv sind. Das Cyclovoltammogramm des Komplexes **K3** ist in Abbildung 3.28 gezeigt.

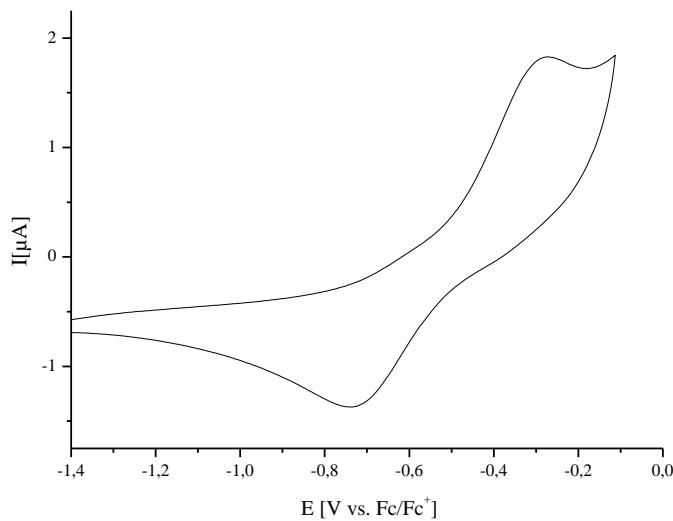


Abb. 3.28: Cyclovoltammogramm von **K3** in Dichlormethan.

Der Ligand TMGdmpy wurde erstmals von *E. Akin*^[188] synthetisiert. Abbildung 3.29 zeigt einkernige Eisenkomplexe mit TMGdmpy als Chelatligand.

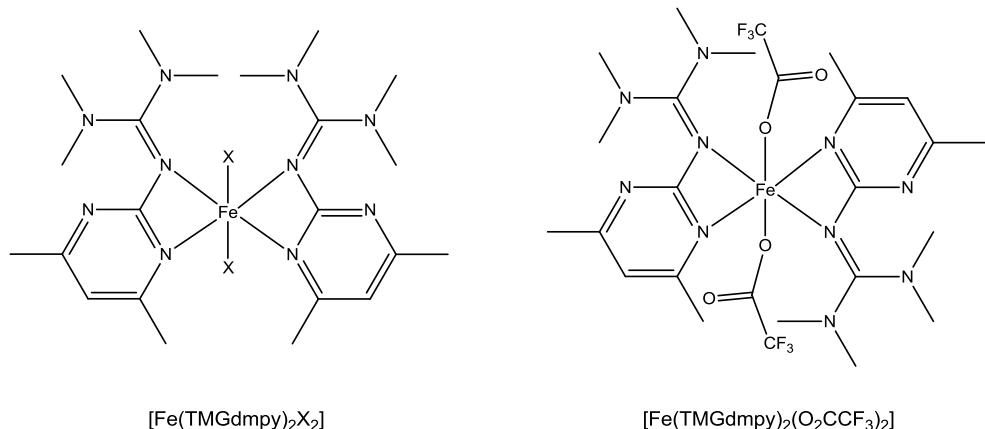


Abb. 3.29: Eisenkomplexe mit TMGdmpy als Chelatligand^[188].

Mit Fe(II)X₂ (X = Cl, Br) reagiert TMGdmpy zu einem Komplex, in dem das Eisenatom verzerrt-oktaedrisch umgeben ist. Die Bindungsabstände zwischen Fe(II) und der Imin- bzw. Pyrimidin-Funktion betragen im Mittel 2.272 Å bzw. 2.256 Å. In **K3** ist die Bindung zwischen Cu(I) und dem Pyrimidinstickstoff mit 1.982 Å signifikant verkürzt. Die Umsetzung

von TMGdmpy mit $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ führte zu einem einkernigen, zentrosymmetrischen Eisenkomplex mit verzerrt oktaedrischer Geometrie. Auch in diesem Komplex erfolgt die Koordination von TMGdmpy sowohl über die Imin-Funktion als auch über den Pyrimidin-Rest^[188]. Auch hier ist die $\text{Fe}(\text{II})-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindung erwartungsgemäß länger als die vergleichbare Bindung in **K3**.

In der Literatur finden sich einige Beispiele für Cu(I)-Komplexe mit Pyrimidin-Derivaten als Stickstoff-Donorliganden. Allerdings reagieren diese Liganden oftmals als Chelatliganden und die Kupferkomplexe sind vierfach koordiniert, woraus eine verzerrt-tetraedrische Geometrie resultiert^[201].

Ein Beispiel für einen trigonal-planaren Cu(I)-Komplex mit Pyrimidin-Derivat als Ligand wurde von *Cramer et al.*^[202] 1984 beschrieben. Dabei koordiniert ein positiv geladener Thiamin-Ligand (Vitamin B1) über ein Stickstoffatom des Pyrimidin-Rings. Die weiteren Koordinationsstellen werden von Chlorid-Ionen besetzt, so dass Ladungsneutralität gegeben ist. Der $\text{Cu}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungsabstand beträgt 1.993(2) Å und unterscheidet sich somit kaum von dem mittleren $\text{Cu}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungsabstand in **K3**. Auch in dem Cu-Thiamin-Komplex weichen die Winkel deutlich vom idealtypischen Winkel der trigonal-planaren Geometrie ab^[202]. Der Komplex ist in Abb. 3.30 links gezeigt.

Ein weiteres Beispiel für einen trigonal-planaren Cu(I)-Komplex mit einem Pyrimidin-Derivat als Stickstoff-Donorfunktion wurde von *Kar et al.*^[203] dargestellt (Abb. 3.30, rechts). Allerdings koordiniert der Ligand Methyl-5-methyl-1-(4,6-dimethyl-2-pyrimidyl)pyrazol-3-carboxylat als Chelatligand nicht nur über den Pyrimidin-Stickstoff, sondern auch die Pyrazolfunktion ist an der Koordination beteiligt. Der resultierende $\text{Cu}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungsabstand ist mit 2.1343(14) Å gegenüber **K3** verlängert. Auch in diesem trigonalen Komplex kommt es zu einer ausgeprägten Abweichung aller Cu-Bindungswinkel von 120° ^[203].

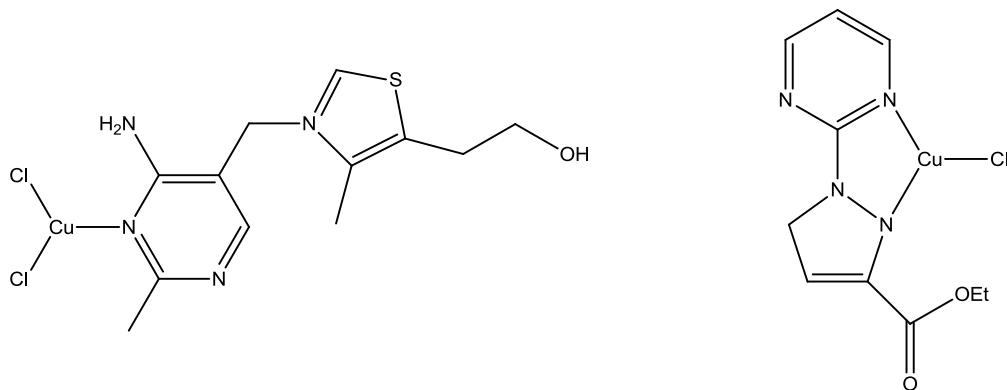


Abb. 3.30: Trigonal koordinierte Cu(I)-Komplexe (rechts: Cu-Thiamin-Komplex^[202], links: Cu-Komplex mit chelatisierendem N-Donorliganden^[203]).

3.6.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmpy})_2(\text{SCN})_2]$ (**K4**)

Die Synthese des Komplexes **K4** erfolgt ausgehend von CuSCN und dem Liganden DMEGdmpy (**L3**) in Tetrahydrofuran im Verhältnis 1:1.1. Nach Überschichten der gelben Reaktionslösung mit Diethylether konnten nach wenigen Tagen blass gelbe Kristalle von **K4** erhalten werden, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 43 %.

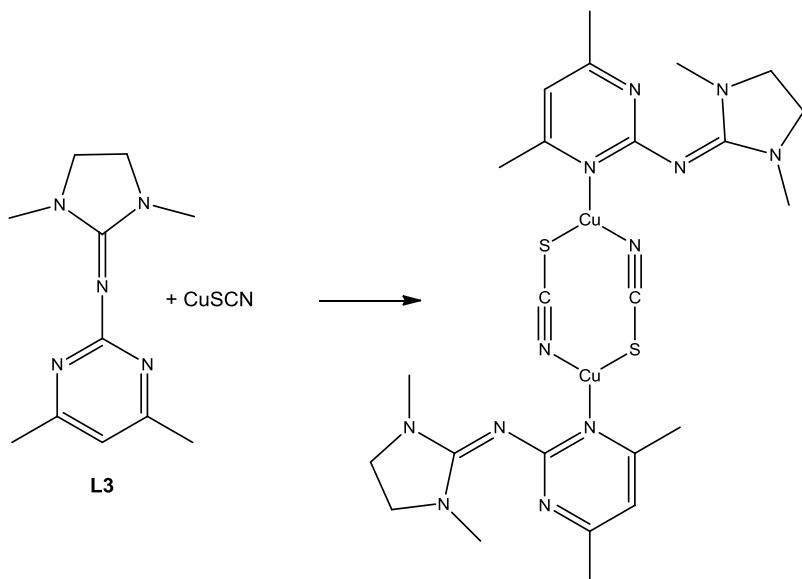


Abb. 3.31: Darstellung von **K4**.

K4 ist ein zweikerniger Kupferkomplex, bei dem die Kupferatome durch zwei Thiocyanat-Anionen verbrückend koordiniert sind. Die Kupferatome liegen in der Oxidationsstufe +1 vor und sind dreifach koordiniert. Jedes Cu(I) bindet ein Pyrimidin-Stickstoff von **L3** sowie ein Schwefelatom und ein Stickstoffatom der Thiocyanat-Brücken, sodass ein achtgliedriger heteroatomarer Ring entsteht. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen ist der achtgliedrige Ring allerdings nicht symmetrisch. Auch bei **K4** findet keine Koordination durch die Iminfunktion des Guanidinliganden statt. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff reagiert der Komplex **K4** ähnlich wie **K3** und zeigt sowohl als Feststoff als auch in gelöster Form schon nach kurzem Einwirken von Luftsauerstoff eine Braunfärbung, die auf Oxidations- oder Hydrolysevorgänge zurückzuführen sein sollte.

K4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Eine Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten von **K4**. Die Zellparameter von **K4** wurden bestimmt zu $a = 8.943(1)$, $b = 12.204(2)$, $c = 13.709(2)$ Å und $\beta = 94.96(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0348$ und $wR2 = 0.0920$. **K4** liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum.

Die zentralen Kupferatome sind trigonal-planar umgeben, allerdings weichen alle Bindungswinkel sehr deutlich, um bis zu 24° , von den idealtypischen 120° ab. Ein Grund für die ausgeprägte Abweichung könnte sein, dass die koordinierenden Pyrimidin-Stickstoffe Teil eines sterisch anspruchsvollen und relativ wenig flexiblen Ringsystems sind.

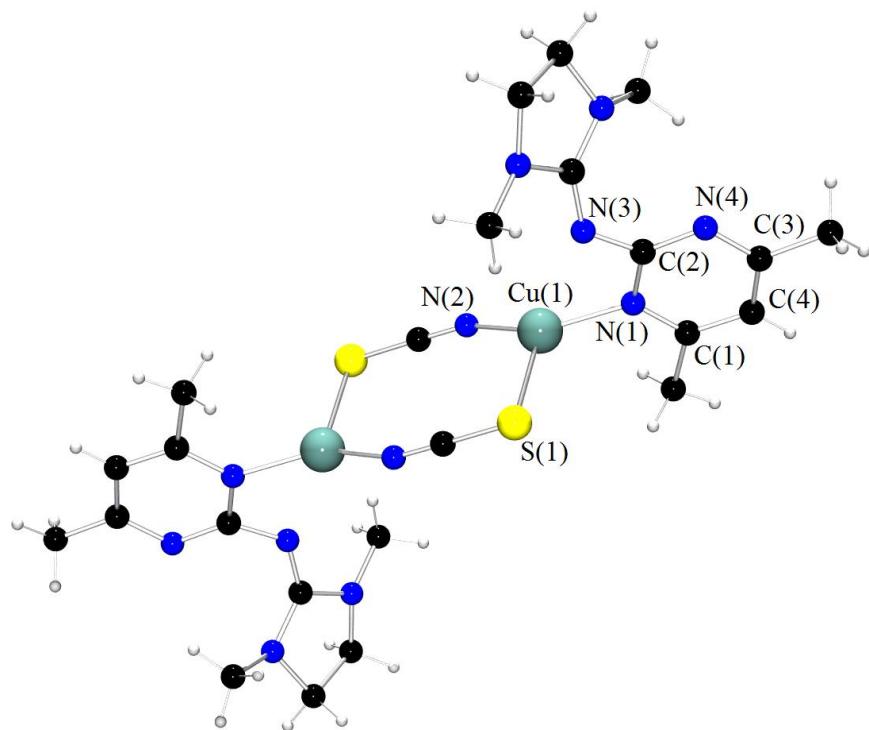


Abb. 3.32: Molekülstruktur von **K4** im Kristall.

Der Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungsabstand beträgt 1.935(2) Å, die Cu-N^{Thiocyanat}-Bindung ist 1.891(2) Å lang, während der Cu-S-Bindungsabstand 2.385(1) Å beträgt. Die Cu-S-Bindung liegt in der Größenordnung, die für eine Cu-S-Einfachbindung erwartet wird. Die Cu-N^{Pyrimidin}-Bindung in **K4** ist deutlich kürzer als die vergleichbare Bindung in **K3**. Auch die Bindungen zu den Thiocyanat-Stickstoffen unterscheiden sich, hier ist die Cu-N-Bindung des Komplexes **K4** ebenfalls verkürzt gegenüber **K3**. Tabelle 3.7 zeigt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplex **K4**. Die Bindungsparameter der Pyrimidinfunktion sind im Anhang in der Tabelle A5 gezeigt.

Tab. 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **K4**.

Bindungslängen[Å]			
Cu(1)-N(1)	1.935(2)	N(1)-C(2)	1.368(2)
Cu(1)-N(2)	1.891(2)	C(2)-N(4)	1.345(2)
Cu(1)-S(1)	2.385(1)	N(4)-C(3)	1.340(3)
Cu···Cu	5.087	C(3)-C(4)	1.393(3)
Cu(1)···N(3)	2.731	C(4)-C(1)	1.382(3)
		C(1)-N(1)	1.340(2)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu(1)-N(2)	144.63(7)	C(1)-N(1)-C(2)	118.37(2)
N(1)-Cu(1)-S(1)	108.70(5)	C(1)-N(1)-Cu(1)	126.76(1)
N(2)-Cu(1)-S(1)	105.48(5)	C(2)-N(1)-Cu(1)	114.51(1)

Die Winkelsummen der dreifach-koordinierten zentralen Kupferatome von **K4** ergeben sich zu 358.8°.

Die Kupfer-koordinierenden Pyrimidin-Stickstoffatome sind als Teil aromatischer Ringe planar und sp²-hybridisiert. Die resultierende Winkelsumme des von drei Nachbaratomen umgebenen N(1) beträgt 359.6°. Allerdings weichen wie bei **K3** die Bindungswinkel der Stickstofffunktionen deutlich vom idealtypischen Bindungswinkel ab.

Der Cu-Cu-Abstand beträgt 5.087 Å. Eine Wechselwirkung zwischen den Kupferatomen kann aufgrund der Distanz ausgeschlossen werden. Die nichtkoordinierten Stickstoff-Donorfunktionen der Guanidinliganden befinden sich im Abstand von 2.731 Å zu den

Kupferatomen. Auch hier ist eine bindende Wechselwirkung auf Grund des großen Abstands unwahrscheinlich.

Eine vergleichende Betrachtung der IR-Spektren von **K4** und dem freien Liganden DMEGdmpy zeigte einerseits ein erwartungsgemäß komplizierteres Aufspaltungsmuster für die Koordinationsverbindung. Andererseits verändert sich die Lage der C=N-Valenzschwingung kaum, da die Iminfunktion keine koordinativen Wechselwirkungen zu den Metallatomen eingeht.

Auch das Absorptionsverhalten von **K4** wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Das UV/Vis-Spektrum von **K4** wurde bei Raumtemperatur in Dichlormethan gemessen, dabei betrug die Analytkonzentration $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Das UV/Vis-Spektrum (siehe Abb. 3.33) zeigt drei Absorptionsmaxima im nichtsichtbaren Bereich.

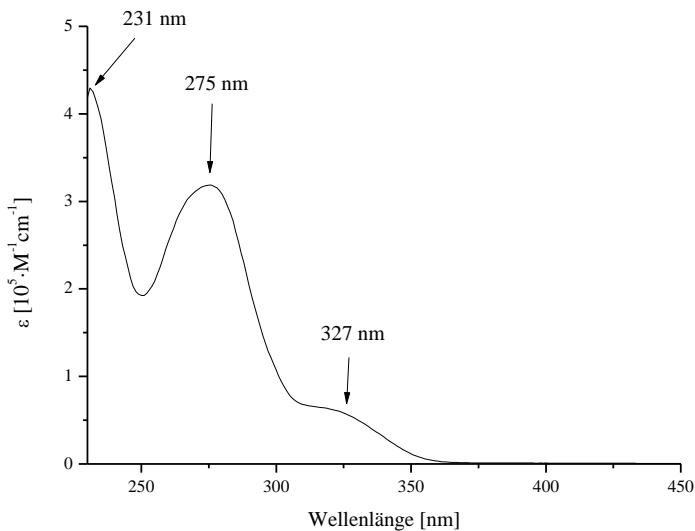


Abb. 3.33: UV/Vis-Spektrum von **K4** ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L, in Dichlormethan).

Bei einer Wellenlänge von 327 nm ($\epsilon = 54300 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) zeigt sich ein schwach ausgeprägtes Absorptionsmaximum, welches wahrscheinlich einem Cu(I) \rightarrow N(σ)-MLCT-Übergang zugeordnet werden kann. Ein weiterer Übergang wird bei einer Wellenlänge von 275 nm ($\epsilon = 3.18 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) detektiert, wahrscheinlich handelt es sich auch hier um einen Cu(I) \rightarrow N(σ)-MLCT-Übergang. Das dritte Absorptionsmaximum bei 231 nm

($\varepsilon = 4.27 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sollte einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb der Guanidinfunktion der Liganden zugeordnet werden.

Um die Redoxeigenschaften der zweikernigen Verbindung **K4** näher zu charakterisieren, wurde der Komplex cyclovoltammetrisch untersucht. Dazu wurde die Probe mit einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Dichlormethan gelöst. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt, alle Potentiale sind auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ bezogen. Das Cyclovoltammogramm des zweikernigen Komplexes ist in Abbildung 3.34 gezeigt. **K4** zeigt zwei irreversible Oxidationen bei 0.36 V und 0.78 V. Ein sehr wenig ausgeprägter Reduktionspeak liegt bei -0.32 V, eine weitere Reduktion findet bei -0.61 statt. Beide Vorgänge sind irreversibel. Die Prozesse lassen sich allerdings nicht eindeutig Kupfer zuordnen, da auch Thiocyanat in dem oben genannten Potentialbereich reduziert und oxidiert werden kann.

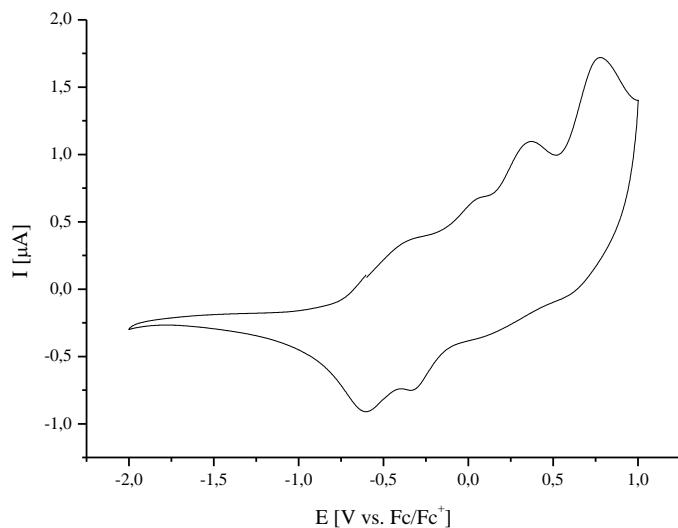


Abb. 3.34: Cyclovoltammogramm von **K4** in Dichlormethan.

Der Ligand DMEGdmpy wurde von *E. Akin*^[188] erstmals synthetisiert und seine Koordinationseigenschaften in Bezug auf Eisen charakterisiert. Es konnten zwei einkernige Fe(II)-Komplexe dargestellt werden, die in Abb. 3.35 gezeigt sind. Bei beiden Komplexen werden jeweils zwei Äquivalente des Liganden über eine Pyrimidin-Funktion und die Imin-Donorfunktion koordiniert.

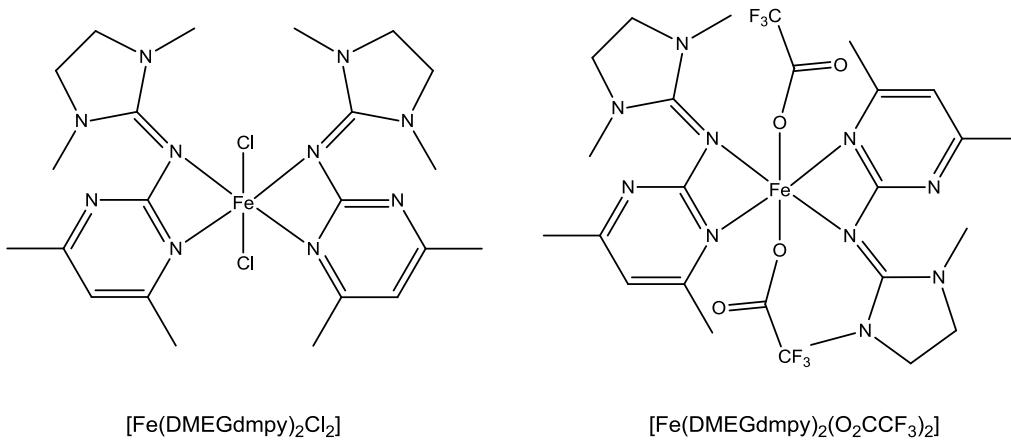


Abb. 3.35: Eisenkomplexe mit DMEGdmpy als Chelatligand^[188].

$[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2\text{Cl}_2]$ wird durch die Umsetzung mit FeCl_2 synthetisiert. Das Eisenatom ist pseudo-tetraedrisch koordiniert. Der mittlere $\text{Fe}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungsabstand beträgt 2.219 \AA und ist damit deutlich länger als der $\text{Cu}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindungsabstand von **K4**. Die gemittelte $\text{Fe}-\text{N}^{\text{Imin}}$ -Bindungslänge beträgt 2.310 \AA . Durch die Reaktion von DMEGdmpy mit $\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ konnte Komplex der $[\text{Fe}(\text{DMEGdmpy})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$, in dem $\text{Fe}(\text{II})$ verzerrt-oktaedrisch umgeben ist, dargestellt werden. Auch in dieser Verbindung erfolgt die Koordination über die Pyrimidin- und Imin-Stickstoffe des Liganden. Die gemittelte $\text{Fe}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindung ist mit 2.198 \AA länger als in die $\text{Cu}-\text{N}^{\text{Pyrimidin}}$ -Bindung in **K4**, der $\text{Fe}-\text{N}^{\text{Imin}}$ -Bindungsabstand beträgt $2.212(2) \text{ \AA}$ ^[188].

Dimere Kupferkomplexe mit verbrückenden Thiocyanat-Funktionen und einem daraus resultierenden heteroatomaren achtgliedrigen Ring sind in der Literatur mehrfach beschrieben. Allerdings konnte bei der Recherche in der CCDS kein $\text{Cu}(\text{I})$ -Dimer mit verbrückenden Thiocyanat-Gruppen, sowie der Koordination nur eines weiteren Stickstoff-Donorliganden gefunden werden. Es sind jedoch mehrere dimere Kupferkomplexe mit verbrückenden Thiocyanat-Gruppen und der Koordination von mehreren N-Donorliganden an den Kupferatomen beschrieben. Einige Beispiele werden im Folgenden vorgestellt.

Jin et al.^[204] beschrieben ein $\text{Cu}(\text{I})$ -Dimer mit Vierfach-Koordination durch 3-Amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazin als N-Donorliganden und Triphenylphosphin als weiteren Liganden. Der Komplex ist in Abb. 3.36 gezeigt. Die Cu-S-Bindungslänge ist mit $2.538(2) \text{ \AA}$ länger als eine Cu-S-Einfachbindung. Aus der Vierfach-Koordination der Kupferatome erfolgt erwartungsgemäß eine Vergrößerung des Cu-Cu-Abstands auf 5.286 \AA ^[204] im Vergleich zu den dreifach koordinierten Kupferatomen von **K4**.

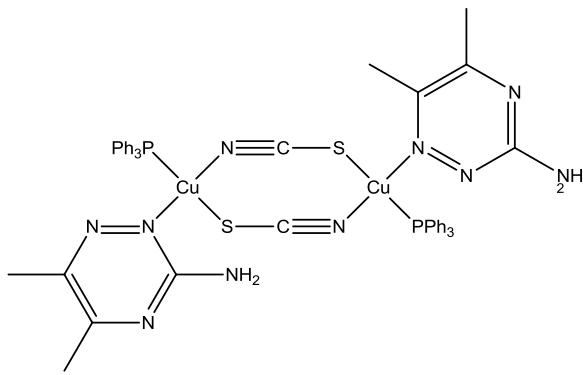


Abb.3.36: Thiocyanatverbrücktes Cu(I)-Dimer mit 3-Amino-5,6-dimethyl-2,4-triazin als N-Donorligand und Triphenylphosphin^[204].

Ein weiteres vierfach koordiniertes Cu(I)-Dimer wurde von Pettinari *et al.*^[205] dargestellt. Auch in dieser Verbindung wird die Koordinationssphäre durch die Bindung von 2-Methylpyridin als Stickstoff-Donorliganden und Triphenylphosphin vervollständigt. Der gegenüber **K4** vergrößerte Cu-Cu-Abstand resultiert auch hier aus der Erhöhung der Koordinationszahl. Im Vergleich mit **K4** zeigt der Komplex auf 2.009(2) Å verlängerte Cu-N^{Thiocyanat}-Bindungen, aber auch die Cu-S-Bindungen sind mit 2.417(5) Å länger als in **K4**. Der Komplex ist in Abbildung 3.37 gezeigt.

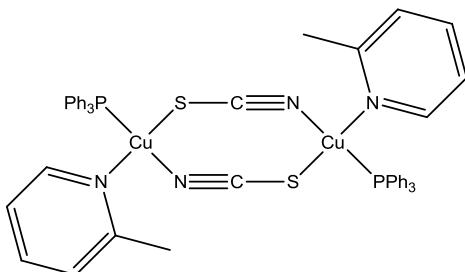


Abb. 3.37: Thiocyanatverbrücktes Cu(I)-Dimer mit 2-Methylpyridin als N-Donorligand und Triphenylphosphin^[205].

Die Kupferatome in dimeren Cu(II)-Komplexen mit verbrückenden Thiocyanaten haben zumeist eine quadratisch-pyramidal Koordinationsgeometrie. Ein Beispiel ist der von Cingi *et al.*^[206] beschriebene Komplexe mit 5,7-Dimethyl[1,2,4]triazolo[1,5- α]-Pyrimidin-N³ als Stickstoff-Donorfunktion (siehe Abbildung 3.38, links). Auch in dieser Verbindung ist der Cu-Cu-Abstand als Folge der Erhöhung der Koordinationszahl mit 5.552 Å gegenüber **K4** vergrößert. Die Cu-N^{Thiocyanat}-Bindung ist mit 1.953(8) Å gegenüber der vergleichbaren

Bindung in **K4** kaum verlängert, während die Cu-S-Bindung mit 2.886(4) Å eine deutliche Verlängerung zeigt^[206]. Auch Schiff'sche Basen mit chelatisierendem N₂O-Donorsatz reagieren mit Cu(II) und Thiocyanaten zu dimeren, SCN⁻-verbrückten Komplexen mit fünffach koordinierten Kupferatomen^[207]. Der dimere Komplex ist in Abbildung 3.38 (rechts) gezeigt.

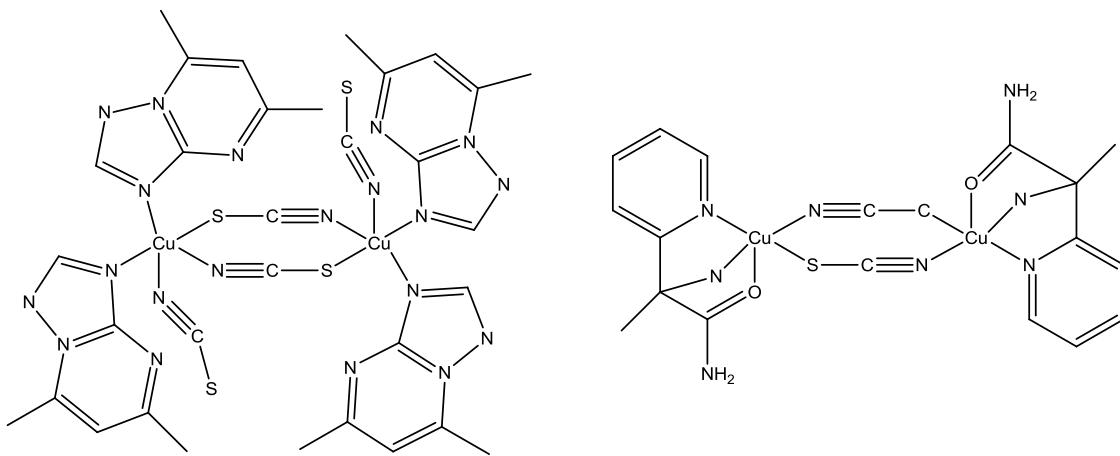


Abb. 3.38: Thiocyanatverbrückte Cu(II)-Dimere, links: quadratisch-pyramidaler Cu(II)-Komplex mit vergrößertem Cu-Cu-Abstand^[206], rechts: Cu(II)-Komplex mit auf Schiff'schen Basen basierendem N,O-Donorligandensystem^[207].

Die Liganden TMGdmpy und DMEGdmpy unterscheiden sich nur in ihren Guanidinfunktionen. Beide Liganden sind in der Lage, Fe(II) durch beide Stickstoff-Donorfunktionen zu koordinieren. Bei der Umsetzung mit Cu(I) konnten jedoch nur Komplexe erhalten werden, bei denen die Koordination ausschließlich über die Pyrimidin-Stickstoffe erfolgt. Dabei wurde sowohl ein einkerniger als auch ein zweikerniger Komplex dargestellt. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, welche Faktoren die Bildung eines einkernigen bzw. zweikernigen Kupferkomplexes beeinflussen. Möglicherweise erfolgt die Steuerung über die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte. Allerdings konnte bei der Umsetzung von TMGdmpy und CuSCN im Verhältnis 1:1.1 kein zweikerniges Produkt erhalten werden. Auch lieferte eine Umsetzung von DMEGdmpy und CuSCN im Verhältnis 1:2.2 keinen einkernigen Cu(I)-Komplex, der zwei Moleküle des Liganden koordiniert. Möglicherweise beeinflussen Packungseffekte im Kristall die Kristallisation als einkerniger oder dimerer Kupferkomplex.

3.6.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{DMEGdmpy})_2\text{Cl}_2]$ (**K5**)

Die Darstellung von **K5** erfolgt ausgehend von CuCl_2 und DMEGdmpy im Verhältnis 1:2.2 in Acetonitril. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether wurde **K5** mit einer Ausbeute von 66 % als hellgrüne Kristalle erhalten. Die Kristalle waren für die Charakterisierung durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

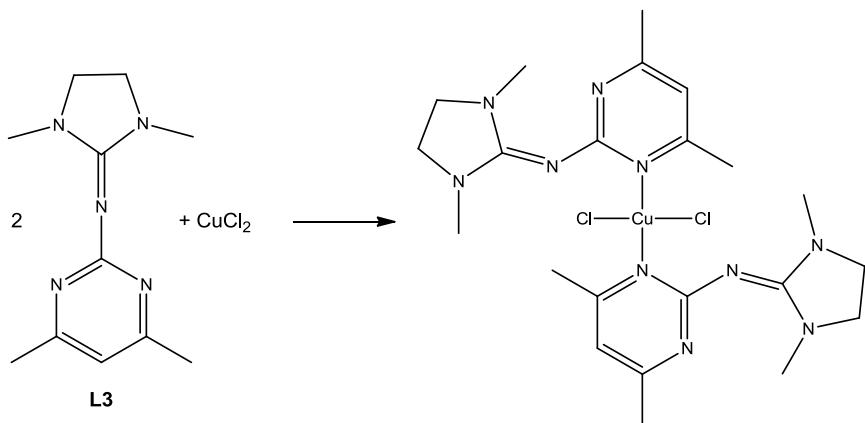


Abb. 3.39: Darstellung von **K5**.

K5 kristallisiert als einkerniger Komplex. Das Kupferatom liegt in der Oxidationsstufe +2 vor und wird von vier Liganden koordiniert, sodass das zentrale Kupferatom quadratisch-planar umgeben ist. Neben den zwei Chloridliganden wird Cu(II) von zwei Pyrimidin-Stickstoffen des Liganden **L3** koordiniert. Wie bei **K3** und **K4**, erfolgt auch hier keine Koordination über die Guanidin-Funktion des Liganden. In der neutralen, zentrosymmetrischen Verbindung liegt das zentrale Cu(II) auf einem kristallographischen Inversionszentrum.

K5 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine Elementarzelle enthält eine Formeleinheit von **K5** und zwei Moleküle Acetonitril. Die Zellparameter lauten $a = 8.839(1)$, $b = 9.765(1)$, $c = 9.964(1)$ Å, $\alpha = 63.98(1)$, $\beta = 85.63(1)$ und $\gamma = 80.93(1)$ °. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0284$ und $wR2 = 0.0705$.

Die beiden Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungslängen sind mit 1.969(1) Å äquivalent und liegen damit zwischen den Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungsabständen der Komplexe **K3** und **K4**. Auch die Cu-Cl-Bindungen sind mit 2.311(1) Å äquivalent. Das zentrale Kupferatom ist nahezu idealtypisch quadratisch-planar koordiniert.

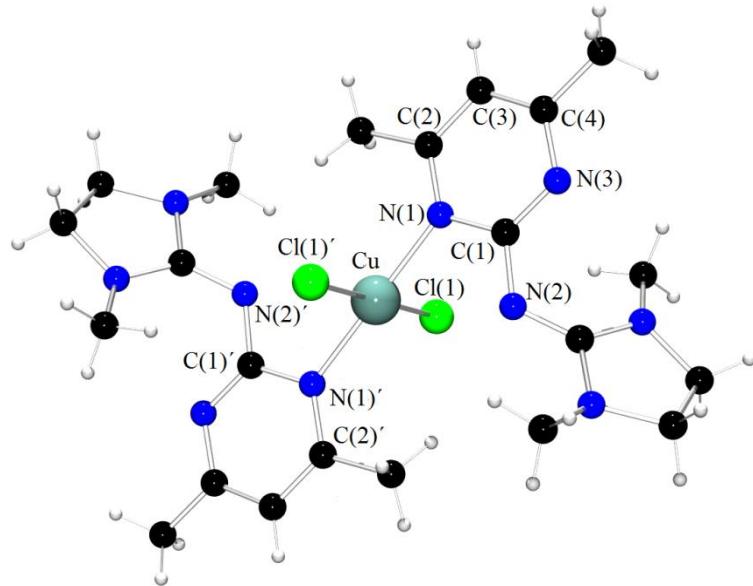
**Abb. 3.40:** Molekülstruktur von **K5** im Kristall.

Tabelle 3.8 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **K5**. Auch hier findet sich eine Übersicht über die Bindungsverhältnisse innerhalb der Pyrimidinfunktion im Anhang (Tab. A6 und Tab A7).

Tab. 3.8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **K5**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	1.969(1) (2*)	N(1)-C(2)	1.341(2)
Cu-Cl(1)	2.311(1) (2*)	C(2)-C(3)	1.387(2)
Cu…N(2)	2.765 (2*)	C(3)-C(4)	1.395(2)
		C(4)-N(3)	1.336(2)
		N(3)-C(1)	1.349(2)
		C(1)-N(1)	1.362(2)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-Cl(1)	89.10(4) (2*)	C(1)-N(1)-C(2)	118.99(1) (2*)
N(1)-Cu-Cl(1)'	90.90(4) (2*)	C(1)-N(1)-Cu(1)	127.44(1) (2*)
N(1)-Cu-N(1)'	180	C(2)-N(1)-Cu(1)	113.52(1) (2*)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)'	180		

Für die Pyrimidin-Stickstoffe N(1) und N(1)' resultiert aus den drei benachbarten Atomen eine trigonale Umgebung. Die Winkelsumme beträgt 360.0°, so dass die Stickstoffatome als Teil eines aromatischen Systems als planar und sp^2 -hybridisiert zu betrachten sind. Die einzelnen Bindungswinkel um die Pyrimidin-Stickstoffe N(1) und N(1)' weichen allerdings deutlich von 120° ab.

Die nichtkoordinierten Iminfunktionen des Liganden TMGdmpy sind 2.765 Å von Cu(II) entfernt, damit können bindende Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Die C=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **K5** ist gegenüber der Valenzschwingung des nichtkoordinierten Liganden DMEGdmpy kaum verschoben, da die Iminfunktion nicht an das Metallatom koordiniert ist.

Die UV/Vis-Spektren von **K5** wurden bei Raumtemperatur gemessen. Dazu wurde der Komplex in Acetonitril gelöst. Das UV/Vis-Spektrum zeigt ausgeprägte Absorptionsbanden im nichtsichtbaren Bereich (siehe Abb. 3.41). Die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich können nur bei der Messung höher konzentrierter Lösungen detektiert werden. Bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L kann ein schwaches Absorptionsmaximum bei 763 nm gemessen werden. Aufgrund des molaren Extinktionskoeffizienten von $510.1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sollte es sich bei diesem Übergang um einen d→d-Übergang des Cu(II) handeln. Eine weitere Absorptionsbande, die nur bei höheren Probenkonzentrationen beobachtet werden konnte, liegt bei 415 nm ($\epsilon = 2628.77 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Wahrscheinlich handelt es sich bei diesem Übergang um einen N(σ)→Cu(II)-LMCT-Übergang. Drei weitere Absorptionsmaxima befinden sich im nichtsichtbaren Bereich. Die Bande bei 266 nm ($\epsilon = 3.45 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist möglicherweise ebenfalls einem N(σ)→Cu(II)-LMCT-Übergang zuzuordnen. Bei zwei weiteren Absorptionsmaxima bei 228 nm ($\epsilon = 3.45 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 201 nm ($\epsilon = 5.16 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) handelt es sich um ligandbasierte $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

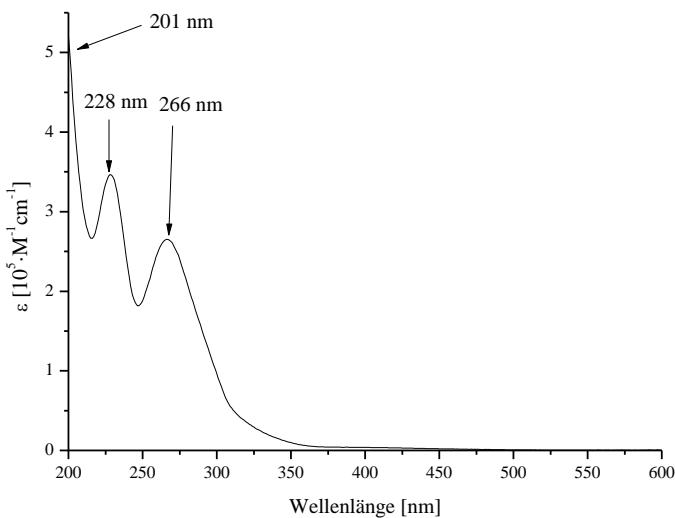


Abb. 3.41: UV/Vis-Spektrum von **K5** mit Absorptionsbanden im nichtsichtbaren Bereich ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, in Acetonitril).

Die elektrochemische Charakterisierung mittels CV erfolgte bei Raumtemperatur und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Die Probe wurde mit einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in Acetonitril gelöst. Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ . Die Cyclovoltammogramme zeigen mehrere Peaks, die irreversiblen Reduktions- und Oxidationsvorgängen zugeordnet werden können. Der Oxidationspeak bei 0.03 V und der Reduktionspeak bei -0.22 V können elektrochemischen Prozessen der Chloridliganden zugeordnet werden. Ein weiterer, nicht genauer zu charakterisierender Oxidationsvorgang kann bei -0.63 V detektiert werden. Die Messungen werden allerdings durch einen scharfen Stromanstieg bei -0.89 V erschwert. Der Stromanstieg kann sowohl bei Verwendung einer Pt-Elektrode als auch bei der Messung mit einer Kohlenstoffelektrode detektiert werden. Er wird wahrscheinlich durch Ablagerungen von **K5** oder von Folgeprodukten der reduktiven und oxidativen Prozesse verursacht. Im reduktiven Bereich kommt es neben dem von den Chloridionen verursachten Peaks noch zu zwei weiteren Peaks, die allerdings weniger deutlich ausgeprägt sind. Die Reduktionspeaks wurden bei Potentialen von -1.08 V und -1.59 V gemessen. Das Cyclovoltammogramm von **K5** mit dem scharfen Stromanstieg bei -0.89 V ist in Abbildung 3.42 gezeigt.

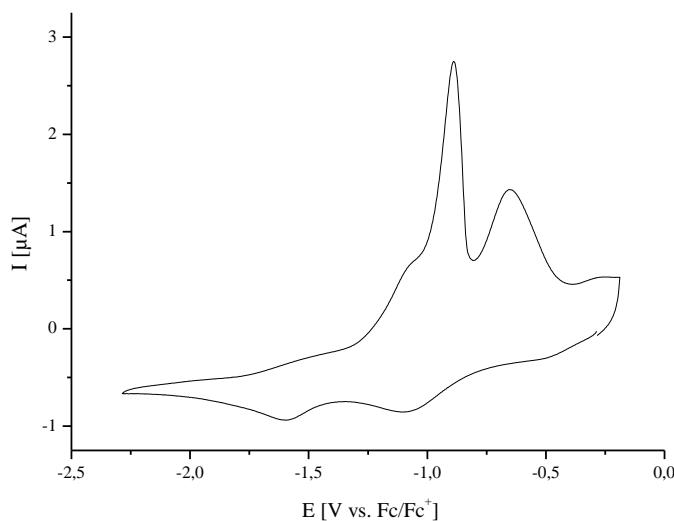


Abb. 3.42: Cyclovoltammogramm von **K5** in Acetonitril.

In der Literatur sind einige Beispiele für Cu(II)-Komplexe mit Pyrimidin-Derivaten als Liganden oder Co-Liganden beschrieben. So synthetisierten *van Albada et al.*^[208] einen zweikernigen, methoxo-verbrückten Cu(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{Ampym})_2(\mu\text{-CH}_3\text{O})(\text{ClO}_4)]_2$ mit 2-Aminopyrimidin (Ampym) und Perchlorat-Anionen als Liganden. In dieser Verbindung ist jedes Kupferatom fünffach koordiniert und hat somit eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Der mittlere Cu-N^{Pyrimidin}-Abstand beträgt 2.016 Å^[208] und ist somit etwas länger als der Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungsabstand in **K5**. Ein ähnlicher, zweikerniger Cu(II)-Komplex wurde von *Zhu et al.*^[209] beschrieben, allerdings sind die Kupferatome in dieser Verbindung vierfach koordiniert und damit verzerrt quadratisch-planar umgeben. Die mittlere Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungslänge beträgt 2.012 Å^[209] und ist damit ebenfalls etwas länger als die vergleichbaren Bindungsabstände in **K5**. Abbildung 3.43 zeigt die Cu(II)-Dimere mit auf Pyrimidinfunktionen basierenden Stickstoffdonorliganden.

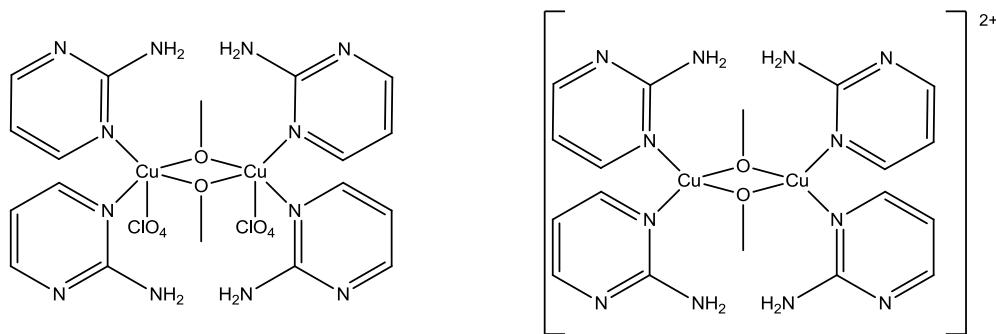


Abb. 3.43: Zweikernige Cu(II)-Komplexe mit 2-Aminopyrimidin als N-Donorligand, **links:** Methoxoverbrückter Cu(II)-Komplex von Albada et al.^[208], **rechts:** verzerrt quadratisch-planares Cu(II)-Dimer^[209].

Pyrimidin-Derivate können auch als verbrückende Liganden koordinieren und so den Aufbau von polymeren Kettenstrukturen ermöglichen. Die Glieder der Kettenstruktur dieses Koordinationspolymers sind aus einem Kupferatom mit zwei 2-Aminopyrimidin-Liganden, sowie zwei Chloridliganden aufgebaut.

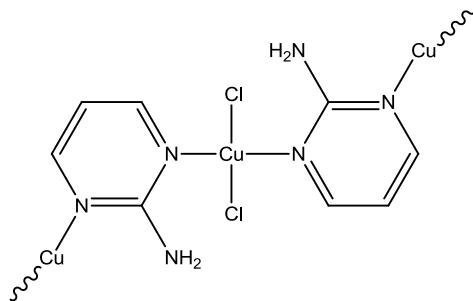


Abb. 3.44: Ausschnitt aus dem pyrimidinverbrückten Cu(II)Cl₂-Koordinationspolymer^[210].

Dabei ist das zentrale Cu(II) verzerrt quadratisch-planar umgeben. Der Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungsabstand beträgt 2.089(2) Å, der Cu-Cl-Bindungsabstand ergibt sich zu 2.253(1) Å^[210]. Damit ist die Cu-N-Bindung gegenüber **K5** verlängert, während die Cu-Cl-Bindung gegenüber **K5** etwas verkürzt ist.

Hung et al.^[211] synthetisierten verzerrt-oktaedrische Komplexe mit Pyrimidin als basischen Co-Liganden. Auch in dieser Verbindung ist der mittlere Cu-N-Bindungsabstand mit 2.035 Å^[211] vergleichbar mit dem für **K5** ermittelten Bindungsabstand. 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin, welches auch als Edukt für die Synthese von TMGdmpy und DMEGdmpy eingesetzt wird, kann ebenfalls in Cu(II)-Komplexen als Co-Ligand fungieren.

In dem einkernigen, oktaedrischen Komplex mit Isophthalat-Liganden (siehe Abb. 3.45, links) ist der Cu-N-Bindungsabstand mit $2.019(2)$ Å^[212] nur wenig länger als in **K5**. In einem weiteren oktaedrischen Cu(II)-Komplex mit 2-Aminopyrimidin als Stickstoffdonor-Ligand (siehe Abb. 3.45, rechts) konnte eine Cu-N-Bindungslänge von $1.989(2)$ Å^[213] ermittelt werden und unterscheidet sich damit nur geringfügig von dem für **K5** ermittelten Cu- $N^{Pyrimidin}$ -Bindungsabstand.

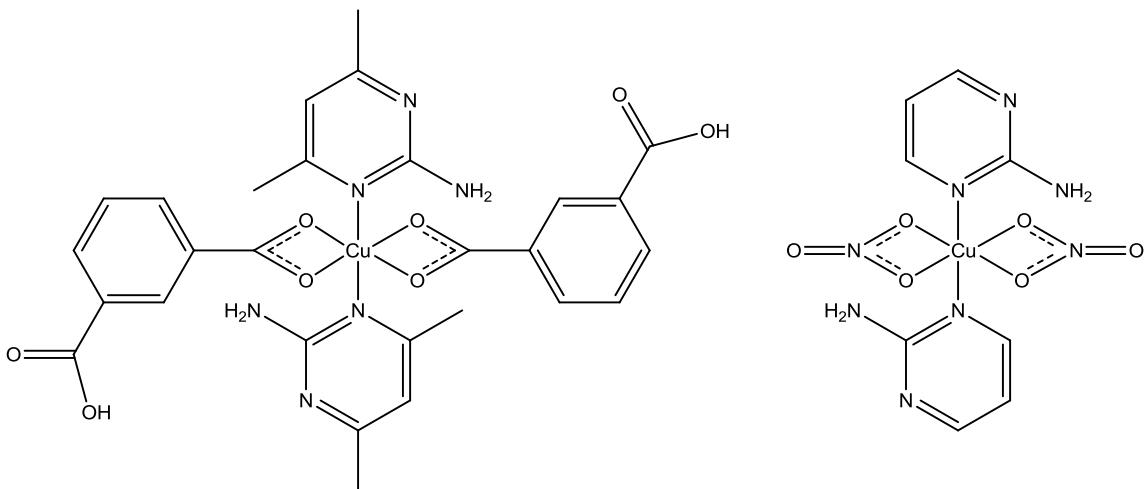


Abb. 3.45: Oktaedrische Cu(II)-Komplexe mit Pyrimidin-Derivaten als Co-Liganden (*links*: $[Cu(C_8H_5O_4)_2(C_6H_9N_3)_2]$ ^[212], *rechts*: $[Cu(NO_3)_2(C_4H_5N_3)_2]$ ^[213]).

Tabelle 3.9 zeigt eine vergleichende Übersicht der Cu-N-Bindungsabstände literaturbekannter Cu(II)-Komplexe mit Pyrimidin-Derivaten als Liganden und **K5**. Die Bindungsabstände sind teilweise gemittelt.

Tab. 3.9: Vergleich der Cu-N^{Pyrimidin}-Bindungslängen.

	Cu-N-Bindungsabstand [Å]
K5	1.963(1)
$[Cu(Ampym)_2(\mu-\text{CH}_3\text{O})(\text{ClO}_4)]_2$ ^[208]	2.016
$[Cu(Ampym)_2(\mu-\text{CH}_3\text{O})_2]^{2+}$ ^[209]	2.012
$[Cu(Ampym)_2\text{Cl}_2]_n$ ^[210]	2.089(2)
$[Cu(C_8H_5O_4)_2(C_6H_9N_3)_2]$ ^[212]	2.019
$[Cu(\text{NO}_3)_2(C_4H_5N_3)_2]$ ^[213]	1.989

3.6.6 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{p})\text{I}_2]$ (**K6**)

Der Komplex **K6** wird durch die Umsetzung von CuI mit dem Bisguanidinliganden **L4** in Acetonitril im Verhältnis 2.2:1 erhalten. Dabei fällt **K6** zunächst als farbloser Feststoff aus der dunkelbraunen Reaktionslösung aus. Die Umkristallisation aus einem Gemisch aus Acetonitril und Tetrahydrofuran liefert farblose Kristalle von **K6**, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ausbeute betrug 60 %.

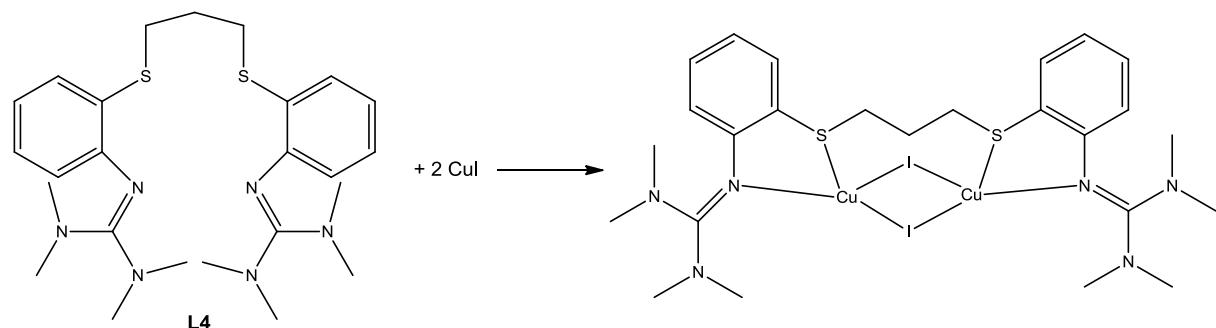


Abb. 3.46: Darstellung von **K6**.

K6 kristallisiert als zweikerniger Komplex mit einem Molekül Acetonitril pro Formeleinheit. Die Kupferatome liegen in der Oxidationsstufe +1 vor und sind verzerrt-tetraedrisch umgeben. Jedes Cu(I) wird von einem Imin-Stickstoff des Bisguanidins und einer S-Donorfunktion, sowie zwei Iodliganden koordiniert. **L4** mit seinem N₂S₂-Donorsatz koordiniert zwei Kupferatome und reagiert damit als verbrückender Ligand.

K6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Dabei erhält eine Elementarzelle vier Formeleinheiten des Komplexes. Die Zellkonstanten lauten $a = 11.660(1)$, $b = 12.176(1)$, $c = 23.978(1)$ Å und $\beta = 93.54(1)$ °. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0219$ und $wR2 = 0.0494$.

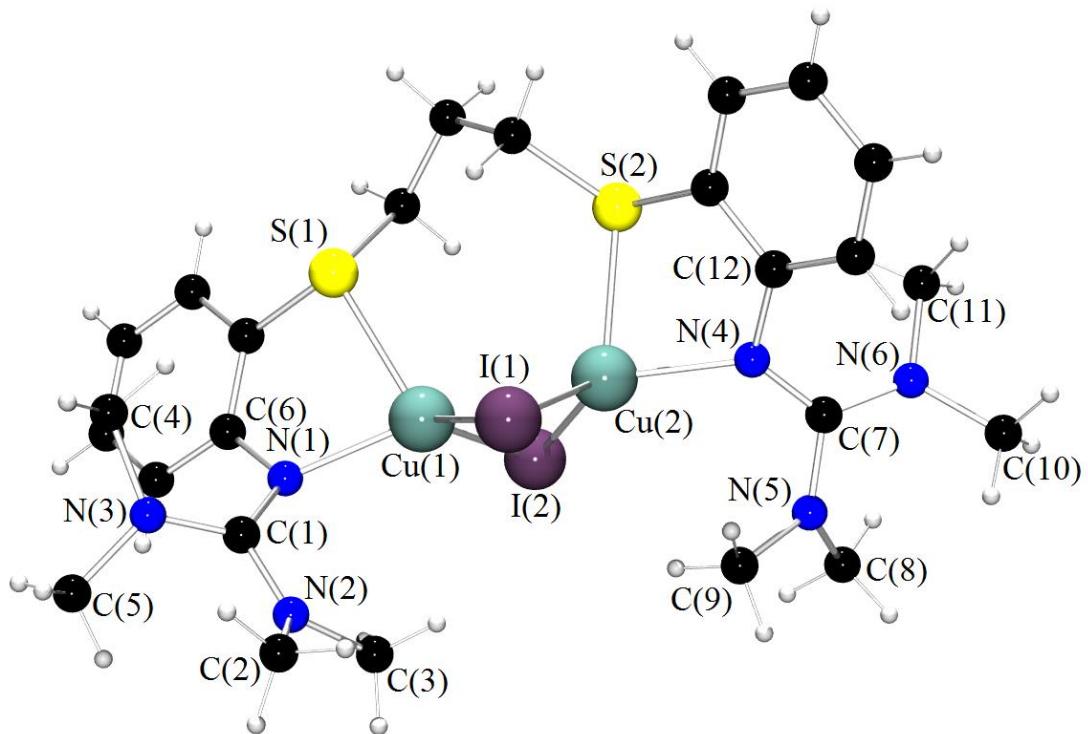


Abb. 3.47: Molekülstruktur von **K6** im Kristall.

Die Cu-N^{Imin}-Bindungsabstände sind nahezu gleich lang, der mittlere Bindungsabstand ergibt sich zu 2.047 Å. Der mittlere Cu-S-Bindungsabstand beträgt 2.406 Å, der gemittelte Cu-I-Bindungsabstand 2.629 Å. Auffällig ist die nahezu idealtypisch lineare N(1)-Cu(1)-Cu(2)-N(4)-Anordnung.

Die Kupferatome sind verzerrt-tetraedrisch umgeben. Dabei weichen alle Bindungswinkel deutlich von 109°, dem idealtypischen Tetraederwinkel, ab. Der Abstand zwischen den Kupferatomen beträgt 2.551 Å.

Tabelle 3.10 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **K6**.

Tab. 3.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von K6.

Bindungslängen [Å]			
Cu(1)-N(1)	2.045(2)	C(1)-N(1)	1.325(2)
Cu(1)-S(1)	2.411(1)	C(1)-N(2)	1.351(2)
Cu(1)-I(1)	2.666(1)	C(1)-N(3)	1.370(2)
Cu(1)-I(2)	2.588(1)	C(7)-N(4)	1.322(2)
Cu(2)-N(4)	2.048(2)	C(7)-N(5)	1.360(3)
Cu(2)-S(2)	2.400(1)	C(7)-N(6)	1.363(3)
Cu(2)-I(1)	2.575(1)		
Cu(2)-I(2)	2.687(1)		
Cu(1)…Cu(2)	2.551		
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu(1)-S(1)	81.68(5)	N(1)-C(1)-N(2)	119.33(2)
N(1)-Cu(1)-I(1)	113.48(5)	N(1)-C(1)-N(3)	123.26(2)
N(1)-Cu(1)-I(2)	118.25(5)	N(2)-C(1)-N(3)	117.33(2)
S(1)-Cu(1)-I(1)	108.55(2)	N(4)-C(7)-N(5)	119.01(2)
S(1)-Cu(1)-I(2)	114.29(2)	N(4)-C(7)-N(6)	124.94(2)
I(1)-Cu(1)-I(2)	115.59(1)	N(5)-C(7)-N(6)	116.02(2)
N(4)-Cu(2)-S(2)	80.97(5)	C(1)-N(1)-C(6)	118.95(2)
N(4)-Cu(2)-I(1)	125.15(5)	C(1)-N(1)-Cu(1)	123.41(1)
N(4)-Cu(2)-I(2)	108.78(5)	C(6)-N(1)-Cu(1)	114.33(1)
S(2)-Cu(2)-I(1)	108.65(2)	C(7)-N(4)-C(12)	120.39(2)
S(2)-Cu(2)-I(2)	112.80(2)	C(7)-N(4)-Cu(2)	126.84(1)
I(1)-Cu(2)-I(2)	115.32(1)	C(12)-N(4)-Cu(2)	112.25(1)

Die Winkelsummen der Guanidin-Kohlenstoffe C(1) und C(7) ergeben sich zu 359.9° und 360.0° . Die Winkel weichen allerdings deutlich von 120° , dem idealtypischen Winkel ab.

Die Imin-Stickstoffatome N(1) und N(4) sind von drei benachbarten Atomen umgeben. Aufgrund ihrer Winkelsummen können beide Stickstoffe als planar und sp^2 -hybridisiert beschrieben werden. Die Winkel zeigen allerdings deutliche Abweichungen vom idealtypischen Winkel.

Auch die Amin-Stickstoffe N(2), N(3), N(5) und N(6) verfügen über drei benachbarte Atome. Es ergeben sich Winkelsummen von 358.2° bis 359.1° , sodass auch diese Stickstoffatome als nahezu planar und sp^2 -hybridisiert beschrieben werden können. Allerdings kommt es auch hier zu Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel von bis zu 5° . Die Bindungswinkel der Amin-Stickstoff sind im Anhang in der Tabelle A8 gezeigt.

Der mittlere C-N^{Imin}-Bindungsabstand beträgt 1.324 Å, die C-N^{Amin}-Bindungen sind mit einer mittleren Länge von 1.361 Å etwas länger. Somit können die C-N^{Imin}-Bindungen tendenziell als Doppelbindungen beschrieben werden. Für ρ ergibt sich über beide Guanidinfunktionen gemittelt ein Wert von 0.973. Damit kann die Elektronendelokalisation innerhalb der CN₃-Funktionen als moderat bezeichnet werden^[194].

Ein Vergleich der Lage der C=N-Valenzschwingung in den IR-Spektren von **K6** und dem freien Liganden **L4** zeigt erwartungsgemäß eine Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenlängen im IR-Spektrum des Komplexes. Die Koordination der Kupferatome führt zu einer Schwächung der C-N^{Imin}-Doppelbindung, welche sich durch eine reduzierte Frequenz im IR-Spektrum zeigt.

Auch die Verbindung **K6** wurde durch Absorptionsmessungen charakterisiert. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, **K6** wurde mit einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/L in Tetrahydrofuran gelöst. Das UV/Vis-Spektrum zeigt drei Absorptionsbanden im nichtsichtbaren Bereich. Den Banden bei 316 nm ($\epsilon = 1.48 \cdot 10^5$ M⁻¹cm⁻¹) und bei 257 nm ($\epsilon = 3.36 \cdot 10^5$ M⁻¹cm⁻¹) können wahrscheinlich Cu(I)→N(σ)-MLCT-Übergänge zugeordnet werden, während es sich bei dem Übergang bei 224 nm ($\epsilon = 7.76 \cdot 10^5$ M⁻¹cm⁻¹) möglicherweise um einen ligandbasierten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang handelt.

Die elektrochemischen Eigenschaften des dimeren Cu(I)-Komplex **K6** sollten mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden. Die CV-Messungen von **K6**, gelöst in Tetrahydrofuran ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L), wurden bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm ist in Abb. 3.48 gezeigt. Die Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺. Im oxidativen Bereich wurden drei Peaks gemessen. Die Oxidationspotentiale ergeben sich zu -0.18 V, 0.16 V (E_{ox1}) und 0.25 V (E_{ox2}). E_{ox1} und E_{ox2} sind überlagert. Im reduktiven Bereich konnten zwei wenig ausgeprägte Peaks bei 0.03 V (E_{red1}) und 0.19 V (E_{red2}) gemessen werden. Möglicherweise handelt es sich bei E_{ox1} und E_{red1} bzw. E_{ox2} und E_{red2} um die Potentiale von zwei reversiblen Ein-Elektronen-Übergängen. Eine

genaue Zuordnung der Potentiale zu den oxidativen und reduktiven Prozessen ist nicht möglich, da elektrochemische Vorgänge in dem Potentialbereich an den Kupferionen, aber auch an den Iodidionen möglich sind.

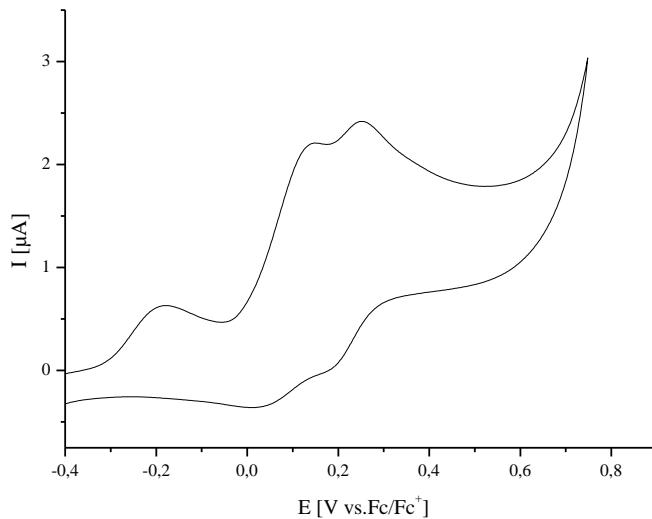


Abb. 3.48: Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von **K6** in Tetrahydrofuran.

In der Literatur sind zwar viele Beispiele für zweikernige Cu(I)-Komplexe mit verbrückenden Halogenliganden, insbesondere Iodfunktionen beschrieben, allerdings konnte bei der Recherche in der CCSD kein Beispiel für einen dimeren Kupferkomplex mit einem verbrückenen N_2S_2 -Donorliganden mit einem C_3 -Spacer zwischen den Schwefel-Donorfunktionen und zusätzlichen Halogenid-Brücken gefunden werden.

Große strukturelle Ähnlichkeit zeigt **K6** mit einem vierkernigen Kupferkomplex mit Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)sulfid als N_2S -Donorligand (siehe Abb. 3.49). Der Ligand verbrückt zwei Cu_2I_2 -Einheiten über die Thioetherfunktion. Jedes Kupferatom des zentrosymmetrischen Komplex ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Der resultierende Cu-Cu-Abstand beträgt 2.551 Å, und ist somit identisch mit dem für **K6** ermitteltem Abstand. Allerdings ist der gemittelte Cu-S-Bindungsabstand mit 2.517 Å um mehr als 0.1 Å länger als in **K6**. Der Komplex zeigt ebenfalls eine lineare N-Cu-Cu-N-Anordnung^[214].

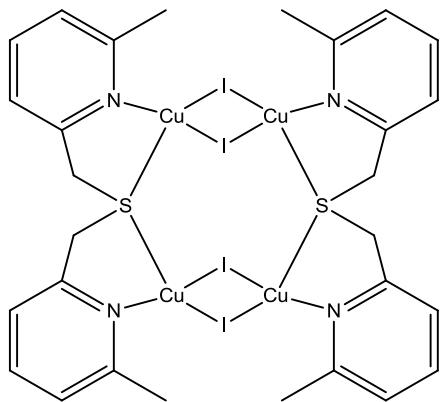


Abb. 3.49: Vierkerniger Komplex mit zwei schwefelverbrückten Cu_2I_2 -Einheiten^[214].

Hanton *et al.*^[215] beschrieben 2003 einen Metallazyklus, der aus Cu_2I_2 -Einheiten mit verbrückenden N_2S_2 -Donorliganden aufgebaut ist. Der Ligand 4,6-Bis(methylsulfanyl)pyridin ist in Abb. 3.50 gezeigt. Auch hier zeigt sich ein zu **K6** ähnlicher Aufbau, bei dem die Verbrückung über eine weitere Cu_2I_2 -Einheit, statt eines Propylspacers, erfolgt. Anders als in dem in Abb. 3.49 gezeigten vierkernigen Komplex gibt es in dieser Verbindung jedoch keine verbrückenden Schwefeldonorfunktion, sondern jedes Kupferatom wird von einem Schwefel koordiniert. Der Cu-Cu-Abstand innerhalb der Cu_2I_2 -Einheiten ist mit 2.464 Å^[215] kürzer als in **K6**.

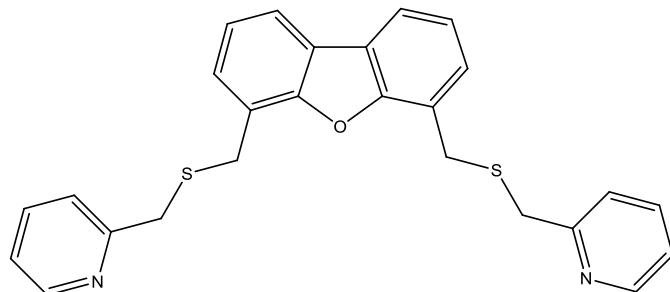


Abb. 3.50: Der Ligand 4,6-Bis(methylsulfanyl)pyridin^[215].

Ein weiteres Beispiel für einen iodverbrückten Cu(I)-Komplex mit unterschiedlich substituierten N,S-Donorliganden wurde 1996 von Cran *et al.*^[216] beschrieben. Auch in diesen Verbindungen sind die Kupferatome verzerrt-tetraedrisch umgeben. Der Cu-Cu-Abstand ist vergleichbar mit dem für **K6** ermitteltem Abstand. Während die Cu-N- und Cu-S-Bindungsabstände gegenüber **K6** leicht verlängert sind, sind die verbrückenden Cu-I-Bindungen verkürzt^[216]. Der Komplex ist in Abbildung 3.51 gezeigt.

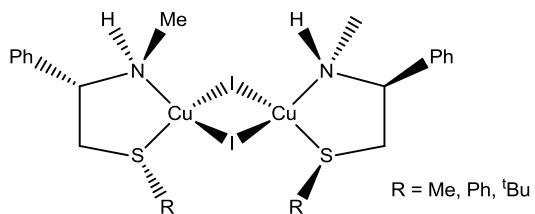


Abb. 3.51: Iodverbrückter Cu(I)-Komplex mit N,S-Donorligand^[216].

Auch die Umsetzung des NS₂-Donorliganden 2-[(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)disulfanyl]-4,6-Dimethylpyrimidin mit CuBr führt zu einem bromid-verbrückten, zweikernigen Kupferkomplex, bei dem die Koordination nur über die Stickstoff-Donorfunktion und eine der S-Donorfunktionen des chelatisierenden Liganden erfolgt. In der resultierenden Koordinationsverbindung (siehe Abb. 3.52) sind beide Kupferatome verzerrt-tetraedrisch umgeben. Der Cu-Cu-Abstand ergibt sich zu 2.7801 Å und ist damit gegenüber dem Abstand in **K6** vergrößert. Die Cu-S-Bindungslängen sind mit 2.3754 Å deutlich kürzer als in **K6**. Auch die Cu-Halogenid-Bindungen sind aufgrund des kleineren Ionenradius der Bromliganden verkürzt^[217].

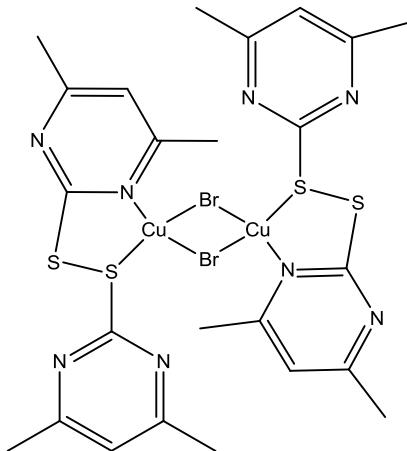


Abb. 3.52: Bromidverbrückter Kupferkomplex mit chelatisierender N,S-Koordination^[217].

3.6.7 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{p})][\text{BPh}_4]$ (**K7[BPh₄]**)

Die Synthese von **K7[BPh₄]** erfolgt ausgehend von CuCl und **L4**, die im Verhältnis 1:1.1 in Acetonitril zur Reaktion gebracht werden. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent NaBPh₄, bezogen auf das eingesetzte CuCl, versetzt. NaCl fällt aus und wird abfiltriert. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether kann **K7[BPh₄]** in Form von farblosen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhalten werden. Die Ausbeute betrug 90 %.

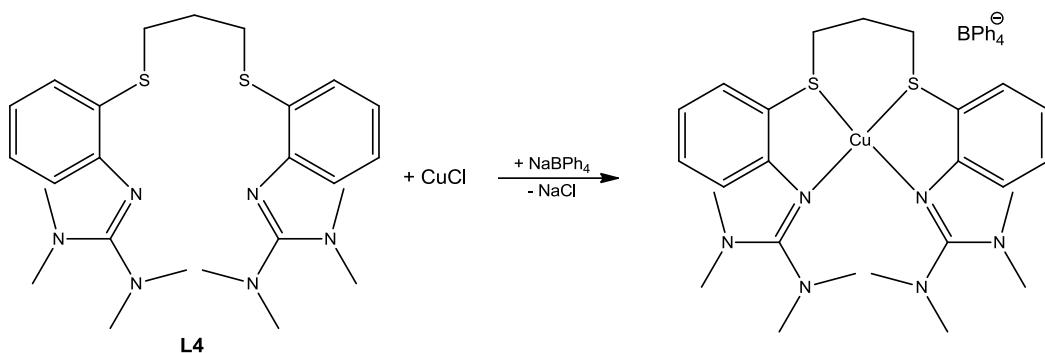


Abb. 3.53: Darstellung von **K7[BPh₄]**.

Der kationische, einkernige Komplex kristallisiert mit Tetraphenylborat als Gegenion. Das Kupferatom im Kation von **K7[BPh₄]** hat die Oxidationsstufe +1 und ist verzerrt-tetraedrisch durch den N₂S₂-Donorsatz koordiniert. Während **L4** in dem zweikernigen Komplex **K6** als verbrückender Ligand koordiniert, wird hier nur ein Kupferatom chelatisierend koordiniert.

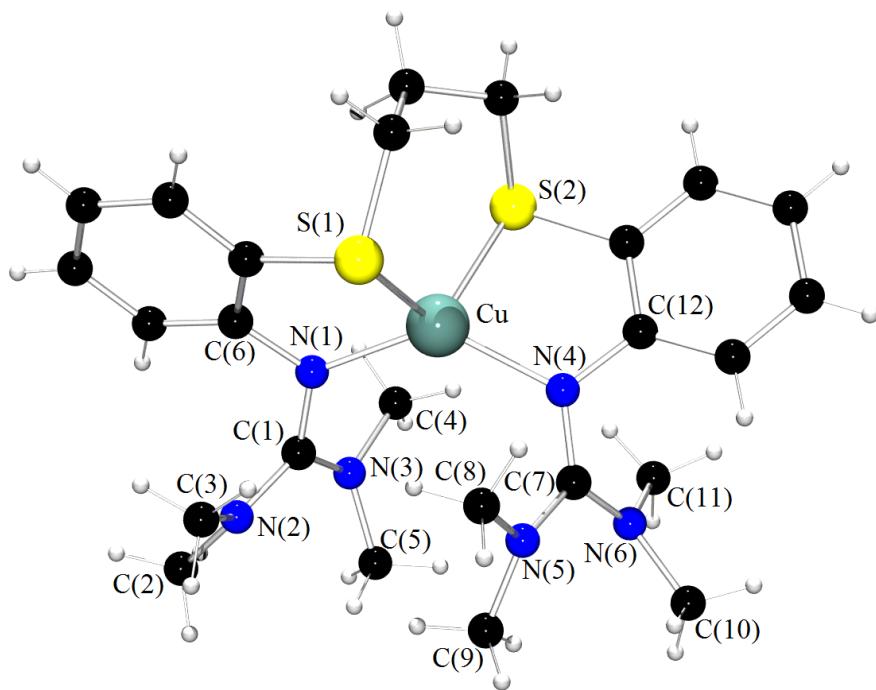


Abb. 3.54: Molekülstruktur des Kations **K7** im Kristall.

K7[BPh₄] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Eine Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung. Die Zellparameter wurden bestimmt zu $a = 16.636(2)$, $b = 19.466(2)$, $c = 13.806(2)$ Å und $\beta = 90.05(1)$ °. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0428$ und $wR2 = 0.0872$.

Die Cu-N^{Imin}-Bindungen sind im Mittel 2.015 Å lang, der mittlere Cu-S-Bindungsabstand beträgt 2.314 Å. Die Winkel des verzerrt-tetraedrischen Komplexes zeigen deutliche Abweichungen vom idealtypischen Tetraederwinkel, während das Gegenion Tetraphenylborat kaum von der idealtypischen Tetraedergeometrie abweicht. Die Tabelle 3.11 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Kations von **K7**. Die Bindungswinkel der Amin-Stickstoffe N(2), N(3), N(5) und N(6) sind im Anhang in der Tabelle A9 dargestellt.

Tab. 3.11: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexkations **K7** von **K7[BPh₄]**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	2.019(2)	C(1)-N(1)	1.336(3)
Cu-N(4)	2.011(2)	C(1)-N(2)	1.362(3)
Cu-S(1)	2.308(1)	C(1)-N(3)	1.343(3)
Cu-S(2)	2.319(1)	C(7)-N(4)	1.333(3)
		C(7)-N(5)	1.360(3)
		C(7)-N(6)	1.335(3)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-S(1)	85.90(6)	N(4)-C(7)-N(5)	118.90(2)
N(1)-Cu-S(2)	123.03(7)	N(4)-C(7)-N(6)	124.50(2)
N(1)-Cu-N(4)	131.35(8)	N(5)-C(7)-N(6)	116.60(2)
N(4)-Cu-S(1)	123.73(7)	C(1)-N(1)-C(6)	119.90(2)
N(4)-Cu-S(2)	87.05(7)	C(1)-N(1)-Cu	124.07(2)
S(1)-Cu-S(2)	107.21(3)	C(6)-N(1)-Cu	114.34(2)
N(1)-C(1)-N(2)	123.40(2)	C(7)-N(4)-C(12)	119.30(2)
N(1)-C(1)-N(3)	118.50(2)	C(7)-N(4)-Cu	123.99(2)
N(2)-C(1)-N(3)	118.00(2)	C(12)-N(4)-Cu	115.01(2)

Ein Vergleich der Bindungslängen der Guanidin-Kohlenstoffen C(1) und C(7) sollte Rückschlüsse über einen eventuellen Doppelbindungscharakter zwischen C(1) und N(1) bzw. C(7) und N(4) geben und erlauben, die Delokalisierung des π -Elektronensystems abzuschätzen. Der mittlere Bindungsabstand zwischen den Guanidin-Kohlenstoffen und den Iminstickstoffen ergibt sich zu 1.335 Å und ist damit etwas kürzer als die mittlere C-N^{Amin}-Bindungslänge, die 1.355 Å beträgt. Somit sollte zwar eine Delokalisierung der π -Elektronen innerhalb der CN₃-Einheit ermöglicht sein, trotzdem können die C-N^{Imin}-Bindungen als Doppelbindungen betrachtet werden. Um das Ausmaß der Delokalisierung des π -Elektronensystems genauer zu charakterisieren, wurde auch für **K7** der Strukturparameter ρ für beide Guanidinfunktionen bestimmt. ρ ergibt sich zu 0.988 und 0.982, damit ist eine moderate Delokalisierung der Elektronen innerhalb der CN₃-Funktionen wahrscheinlich^[194].

Die zentralen Guanidin-Kohlenstoffe C(1) und C(7) sind von drei Nachbaratomen trigonal umgeben. Die Winkelsummen betragen 359.9° und 360.0° . Die Kohlenstoffe sind planar, allerdings weichen die Bindungswinkel um bis zu 5° von 120° ab.

Auch die Imin-Stickstoffe der Guanidinfunktionen sind dreifach umgeben. Ihre Winkelsummen ergeben sich zu 358.3° , sodass auch die Iminfunktionen als planar und sp^2 -hybridisiert betrachtet werden können. Die dreifach koordinierten Amin-Stickstoffe können mit Winkelsummen im Bereich von 357.6° bis 358.9° ebenfalls als planar und sp^2 -hybridisiert betrachtet werden. Allerdings zeigen alle Winkel deutliche Abweichungen von 120° , dem idealtypischen Winkel.

Auch bei **K7[BPh₄]** führt die Koordination der Iminfunktionen zu einer Verschiebung der C=N-Valenzschwingungen zu kleineren Wellenlängen im IR-Spektrum. Auch hier ist die Frequenzverschiebung eine Folge C=N-Bindungsschwächung durch die Metallkoordination.

Das UV/Vis-Spektrum des Komplex **K7[BPh₄]** wurde in Acetonitril bei Raumtemperatur mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L gemessen. Dabei zeigte der Komplex lediglich ein Absorptionsmaximum im nichtsichtbaren Bereich bei 305 nm ($\epsilon = 19.23 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Wahrscheinlich steht die Absorptionsbande für einen Cu(I) \rightarrow N(σ)-MLCT-Übergang. Das UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 3.55 gezeigt.

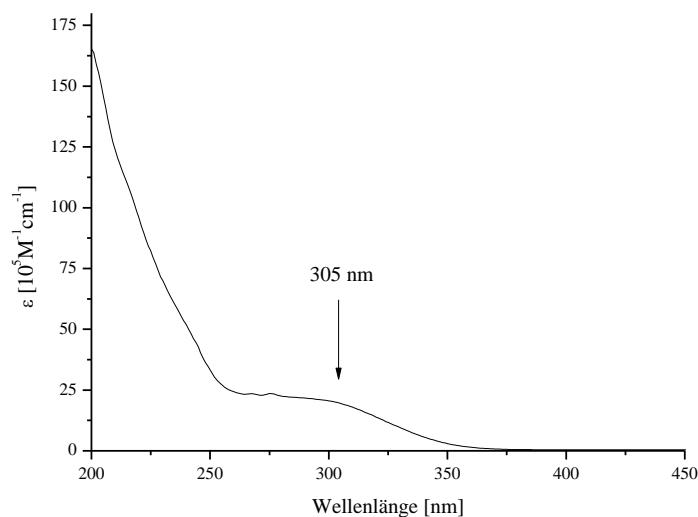


Abb. 3.55: UV/Vis-Spektrum von **K7[BPh₄]** ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, in Acetonitril).

Die elektrochemischen Eigenschaften des einkernigen Komplex **K7[BPh₄]** wurden durch cyclovoltammetrische Untersuchungen genauer charakterisiert. Da die Verbindung ein lösungsmittelabhängiges Redoxverhalten zeigte, wurden CV-Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und Probenkonzentrationen von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L durchgeführt. Alle Potentiale sind auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ bezogen. In Acetonitril zeigte **K7[BPh₄]** einen reversiblen Redoxvorgang. Die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) findet bei einem Potential von 0.01 V statt, für den dazugehörigen Reduktionsvorgang wurde ein Potential von -0.10 V bestimmt. Abbildung 3.56 zeigt den reversiblen Redoxvorgang von **K7[BPh₄]** in Acetonitril.

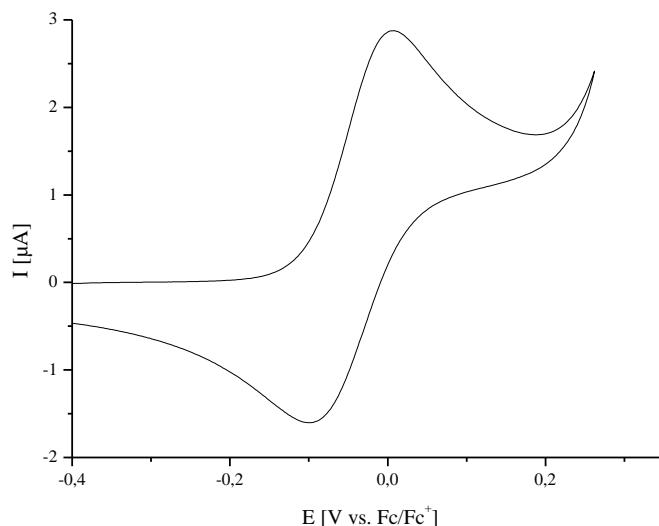


Abb. 3.56: Cyclovoltammogramm des reversiblen Redoxprozess von **K7[BPh₄]** in Acetonitril.

Für den reversiblen Redoxprozess kann der Abstand der Spitzentpotentiale ΔE mit Hilfe der anodischen und kathodischen Spitzentpotentiale bestimmt werden. Für **K7[BPh₄]** beträgt $\Delta E = 110$ mV. Das Halbstufenpotential konnte zu $E_{1/2} = -45$ mV bestimmt werden.

Allerdings ist die Reversibilität dieses Prozesses von dem angelegten Potential abhängig. Wird der gemessene Spannungsbereich bis auf etwa 0.8 V vergrößert, kann zwar der Oxidationspeak bei 0.01 V detektiert werden, allerdings kommt es bei 0.37 V zu einem weiteren Oxidationsprozess, bei dem möglicherweise das Gegenion BPh₄⁻ oxidiert wird. In der Literatur sind für Tetraphenylborat Oxidationsreaktionen bei vergleichbarem Potential beschrieben. Tetraphenylborat reagiert dabei unter Abgabe von zwei Elektronen^[218].

Möglicherweise reduzieren diese Elektronen die oxidierte Spezies des Kations **K7**, sodass bei der CV kein Reduktionspotential gemessen werden kann. Das Cyclovoltammogramm mit dem ausgeprägten Oxidationspeak des Tetraphenylborats ist in Abbildung 3.57 gezeigt.

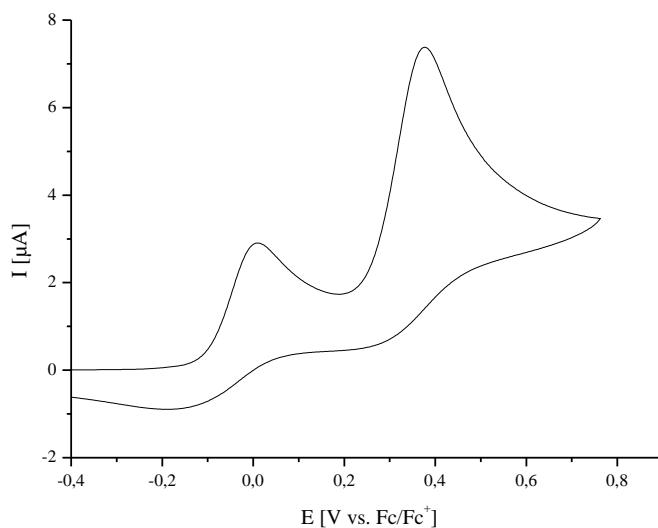


Abb. 3.57: Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von **K7[BPh₄]** mit Oxidationspeak von BPh₄⁻.

Wird **K7[BPh₄]** in Propionitril gelöst, zeigt sich bei cyclovoltammetrischen Messungen ein ähnliches Verhalten wie in Acetonitril. Im Bereich niedriger Potentiale kommt es zu einer reversiblen Redoxreaktion von Cu(I). Allerdings kommt es gegenüber den in Acetonitril gemessenen Spitzenpotentialen zu einer Verschiebung, die durch Lösungsmittelleffekte verursacht werden könnte. So findet die Oxidation in Propionitril bei 0.05 V statt, die Reduktion kann bei einem Potential von -0.05 V beobachtet werden. Der Abstand der Spitzenpotentiale (ΔE) verschiebt sich zu 100 mV, das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) der reversiblen Redoxreaktion beträgt in Propionitril 0 mV. Auch bei Messungen in Propionitril führt eine Erweiterung des Potentialbereichs zu einem Verlust der Reversibilität und es kommt zu zwei irreversiblen Oxidationsvorgängen bei 0.06 V und 0.41 V, allerdings können in Propionitril zusätzlich zwei geringe Peaks irreversibler Reduktionsvorgänge gemessen werden. Auch hier findet bei 0.41 V wahrscheinlich eine Oxidation des Gegenions statt, bei der durch Elektronenabgabe die oxidierte Spezies des Kations reduziert wird. Das Potential der irreversiblen Reduktionsprozesse ergibt sich zu 0.32 V und -0.04 V. Die

Ergebnisse der CV-Messungen von **K7[BPh₄]** in Propionitril wurden durch das SQW der Verbindung bestätigt.

Wird **K7[BPh₄]** gelöst in Dichlormethan cyclovoltammetrisch untersucht, zeigen die Cyclovoltammogramme, unabhängig vom Potentialbereich keinen reversiblen Prozess. Im oxidativen Bereich zeigt sich bei 0.35 V ein ausgeprägter Oxidationspeak, welcher BPh₄⁻ zugeordnet wird. Bei 0.25 V zeigt sich ein wenig ausgeprägter Reduktionspeak (siehe Abb. 3.58).

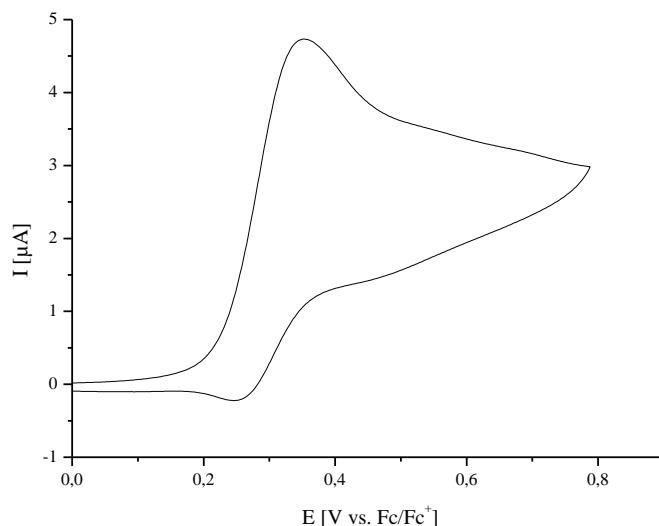


Abb. 3.58: Cyclovoltammogramm von **K7[BPh₄]** in Dichlormethan.

Möglicherweise wird in Dichlormethan nur das Gegenion irreversibel reduziert. Da Dichlormethan im Unterschied zu Acetonitril und Propionitril ein nichtkoordinierendes Lösungsmittel ist, ist ein reversibler Redoxprozess des Kations **K7** möglicherweise nicht möglich, da die dabei entstehenden Zwischenstufen nicht durch das Lösungsmittel stabilisiert werden.

In Tetrahydrofuran konnte ebenfalls kein reversibles elektrochemisches Verhalten beobachtet werden. Die Abbildung 3.59 zeigt das Cyclovoltammogramm der Verbindung **K7[BPh₄]** in Tetrahydrofuran. Auch hier kommt es zu zwei irreversiblen Oxidationsvorgängen, allerdings bei deutlich höherem Potential, so findet die erste irreversible Oxidation bei einem Potential von 0.25 V statt. Das Potential des zweiten Oxidationsvorgangs beträgt 0.43 V. Auch hier kommt es scheinbar zunächst zur Oxidation des Kupferatoms von **K7**, allerdings bei deutlich

höherem Potential. Bei 0.43 V folgt die Oxidation des Gegenions, infolge der die Cu(II)-Spezies reduziert wird.

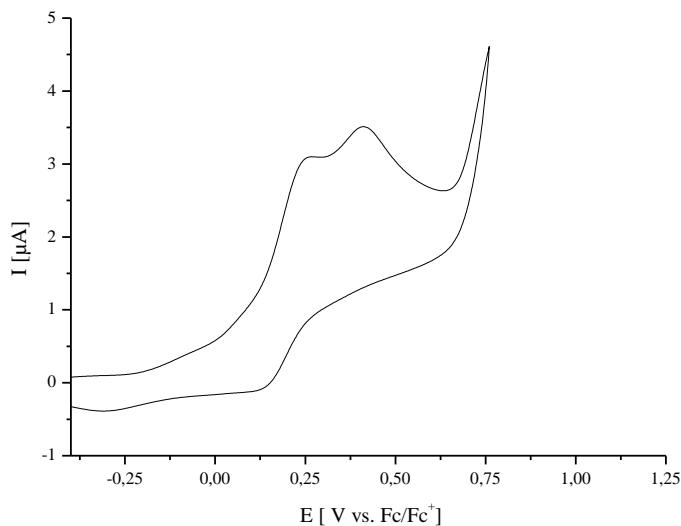


Abb. 3.59: Cyclovoltammogramm von **K7[BPh₄]** in Tetrahydrofuran.

K7[BPh₄] scheint ein lösungsmittelabhängiges Redoxverhalten zu haben, gelöst in koordinierenden Lösungsmitteln und bei relativ kleinen Potentialen ist die reversible Oxidation und Reduktion des Kupferatoms möglich. Dabei ist die Lage der anodischen und kathodischen Spitzenspotentiale ebenfalls vom Lösungsmittel abhängig. Gelöst in nichtkoordinierenden oder nur schwach koordinierenden Lösungsmitteln zeigt **K7[BPh₄]** nur irreversible Oxidations- und Reduktionsvorgänge. Unabhängig vom Lösungsmittel verhindern höhere Potentiale durch die Oxidation von Tetraphenylborat und die damit verbundene Abgabe von Elektronen die Messung des Reduktionspotentials der oxidierten Spezies von **K7**.

Das einkernige Komplexsalz **K7[BPh₄]** wurde mittels XAS-Techniken (*X-ray absorption spectroscopy*) charakterisiert. Die XANES-Spektroskopie (*x-ray absorption near-edge structure*) erlaubt Rückschlüsse auf den Oxidationszustand und die Koordinationsgeometrie von Koordinationsverbindungen, während Art, Anzahl und Entfernung der an ein zentrales Metallatom koordinierten Liganden mit Hilfe EXAFS-Spektroskopie (*x-ray absorption fine structure*) bestimmt werden können.

K7[BPh₄] wurde am Elektronenspeicherring ANKA (Ångströmquelle Karlsruhe) in Karlsruhe charakterisiert. Die Messung der Kupfer-K-Kante erfolgte bei 8979 eV mit einem

Si(311) Doppel-Kristall-Monochromator. Die maximale Stromstärke betrug 160 mA bei einer Ringenergie von 2.5 GeV. **K7[BPh₄]** wurde als fester Wafer mit Zellulose als Bindemittel vermessen. Das Bindemittel verhindert das Auftreten von Eigenabsorptionseffekten im Transmissionsmodus bei Raumtemperatur. Die Präparation von **K7[BPh₄]** erfolgte unter Inertgas-Atmosphäre. Das XANES-Spektrum von **K7[BPh₄]** zeigt keinen Pre-edge Peak. Das Fehlen des Pre-edge Peaks ist ein charakteristisches Merkmal von Cu(I) mit d¹⁰-Konfiguration. Ein Vergleich des für **K7[BPh₄]** aufgenommenen XANES-Spektrums mit dem Spektrum einer Cu-Folie zeigt eine Verschiebung von **K7[BPh₄]** zu höheren Energien, welche ebenfalls für d¹⁰-Systeme charakteristisch ist. Auch die Form des Spektrums spricht für einen Komplex mit einem Cu(I)-Kern. Die XANES-Spektren sind in Abbildung 3.60 gezeigt

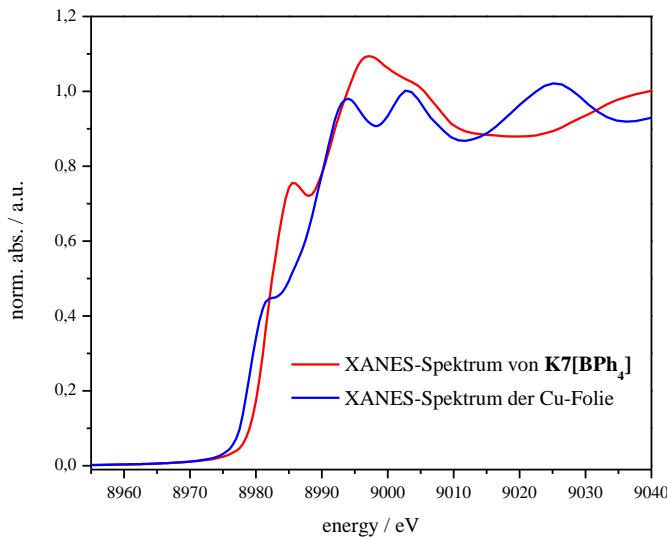


Abb. 3.60: Vergleich der XANES-Spektren von **K7[BPh₄]** und einer Cu-Folie.

Die erste Koordinationssphäre des Cu-Kerns wird von zwei Stickstoffatomen und zwei Schwefelatomen gebildet. Die aus den Messungen ermittelten Cu-N-Abstände betragen 1.99 Å, für Cu-S wurden Abstände von 2.28 Å bestimmt. Die mit Hilfe der Röntgen-Absorptionsspektroskopie ermittelten Abstände stimmen sehr gut mit den Bindungslängen überein, die sich aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergaben. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt eine mittlere Cu-N-Bindungslänge von 2.01 Å, die mittlere Cu-S-Bindungslänge ergibt sich zu 2.31 Å. Des Weiteren zeigen sich drei Kohlenstoffatome mit einem Abstand von 2.92 Å zum zentralen Kupferatom, auch dieser Abstand zeigt

Übereinstimmungen mit den durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelten Werten. Erwartungsgemäß sinkt die Übereinstimmung mit der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei den weiter vom zentralen Kupferatom entfernten Kohlenstoff- und Stickstoffatomen. Eine Ursache für die zunehmende Abweichung ist das ungünstiger werden Verhältnis zwischen Signal und Rauschen, wodurch die Anpassung der Daten erschwert wird. Abbildung 3.61 zeigt das EXAFS-Spektrum von **K7[BPh₄]** (links) und die dazugehörige Fourier-transformierte Funktion (rechts).

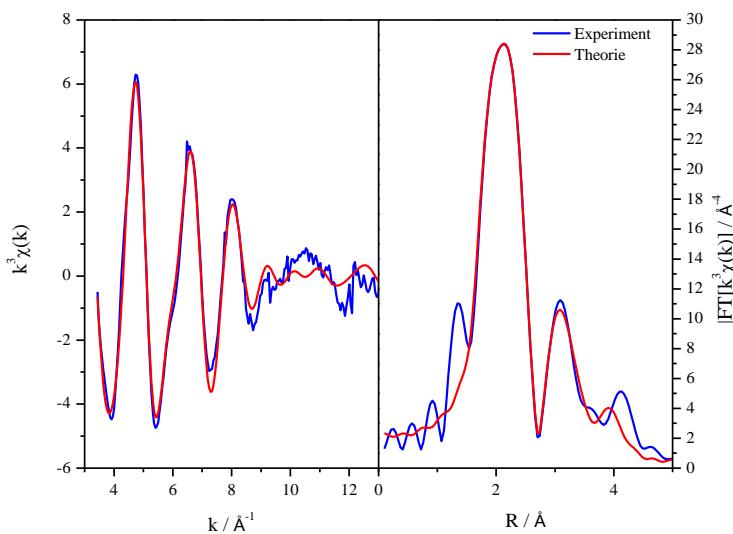


Abb. 3.61: EXAFS-Spektrum von **K7[BPh₄]** (links) und die Fourier-transformierte Funktion des Spektrums (rechts).

Insgesamt bestätigt die Röntgen-Absorptionsspektroskopie die Ergebnisse aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die Tabelle 3.12 gibt einen Überblick über die Parameter der Anpassung und die Ergebnisse aus der EXAFS-Messung von **K7[BPh₄]**.

Tab. 3.12: Parameter der Anpassung und Ergebnisse der EXAFS-Messung von **K7[BPh₄]**.

	Abs-Rs	N(Rs)	R(Abs-Rs) [Å]	σ [Å]	R [%] χ^2_{red} E _f [eV] Afac
K7	Cu-N ^{Gua}	2.0±0.1	1.986±0.019	0.089±0.008	22.28 4.4907·10 ⁻⁶ 2.904 1.041
	Cu-S	2.0±0.2	2.281±0.022	0.105±0.010	
	Cu-C	3.1±0.3	2.924±0.029	0.097±0.009	
	Cu-C	4.7±0.4	3.333±0.033	0.112±0.011	
	Cu-N ^{Amin}	3.2±0.3	3.899±0.038	0.112±0.011	

Das angeregte Atom ist mit Abs (Absorber) bezeichnet, Rs beschreibt die Art des rückstreuenden Atoms. N(Rs) nennt die Anzahl der zurückstreuenden Atome, der Abstand zwischen Absorber und zurückstreuenden Atomen ist mit R(Abs-Rs) bezeichnet. σ ist ein Debye-Waller-artiger Faktor. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt Parameter, mit denen die Güte der Anpassung beschrieben wird. Die Faktoren R und χ^2_{red} beschreiben die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Daten und der Anpassung. E_f ist die Fermi-Energie, mit der die Verschiebung zwischen den experimentellen Daten und der Anpassung angegeben wird. Der Faktor Afac korreliert mit der Anzahl der rückstreuenden Atome und beschreibt die Reduktion der Amplitude.

Eine analoge Umsetzung ausgehend von CuCl₂ und zwei Äquivalenten NaBPh₄ führte ebenfalls zu **K7[BPh₄]**. Wahrscheinlich erfolgte hier eine analoge Reaktion zu den bei den CV-Messungen beobachteten Prozessen, bei denen eine Oxidation des Gegenions zu einer Reduktion der Cu(II)-Spezies führt.

Um die einkernige Cu(II)-Spezies mit dem N₂S₂-Donorliganden, die bei den CV-Messungen von **K7[BPh₄]** in Acetonitril und Propionitril beobachtet werden konnte, genauer zu charakterisieren, wurde **L4** mit Kupfer(II)trifluoromethansulfonat umgesetzt. Die Reaktion liefert allerdings nur einen dunkelgrünen Feststoff, sodass eine Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht möglich war. Der Feststoff wurde mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie untersucht. Dabei konnte ein Cu(I)-Komplex mit einem Molekül **L4**, sowie zwei Trifluoromethansulfonat-Gegenionen und zwei zusätzlichen Protonen

nachgewiesen werden. Allerdings ist der bei der Reaktion erhaltene Feststoff mit verschiedenen Nebenprodukten sowie nicht koordiniertem Liganden verunreinigt.

Trotz der Verunreinigungen wurde das Absorptionsverhalten des dunklen Feststoffs mittels UV/Vis-Spektroskopie mit unterschiedlich konzentrierten Proben in Acetonitril charakterisiert. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Einwaage eines hypothetischen einkernigen Cu(II)-Komplex mit zwei Molekülen Trifluoromethansulfonat als Gegenionen, der durch den N₂S₂-Donorsatz von **L4** koordiniert wird ($M = 847.09 \text{ g/Mol}$).

Bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ kann eine Absorptionsbande bei 658 nm ($\varepsilon = 138 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) detektiert werden. Aufgrund des sehr kleinen molaren Extinktionskoeffizienten kann dieses Absorptionsmaximum möglicherweise den d→d-Übergängen des Kupfers zugeordnet werden. Auch wenn das Massenspektrum des Feststoffs einen Cu(I)-Komplex charakterisiert, sollte der Feststoff auch Cu(II) enthalten, wofür die dunkelgrüne Farbe und die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich Hinweise sind. Bei einer weiteren Verdünnung kann in diesem Wellenlängenbereich kein Absorptionsmaximum gemessen werden. Abbildung 3.62 zeigt das UV/Vis-Spektrum mit dem Absorptionsmaximum im Bereich von 660 nm.

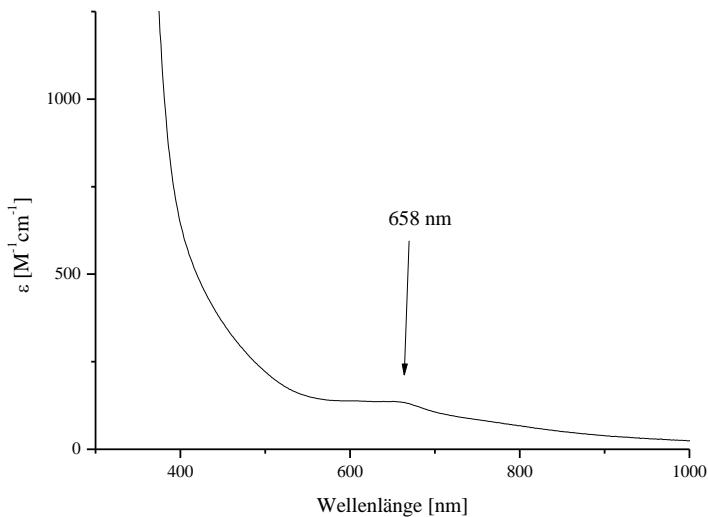


Abb. 3.62: UV/Vis-Spektrum mit Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in Acetonitril).

Bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L können im nichtsichtbaren Bereich mehrere, wenig ausgeprägte Absorptionsmaxima beobachtet werden. Die Absorptionsbanden bei 332 nm ($\epsilon = 0.06 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 296 nm ($\epsilon = 0.28 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) können vermutlich $\text{N}(\sigma) \rightarrow \text{Cu(II)}\text{-LMCT}$ -Übergängen zugeordnet werden, während das Absorptionsmaximum bei 235 nm ($\epsilon = 0.80 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) vermutlich einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb der C=N-Doppelbindungen der Guanidinfunktionen zugeordnet werden kann. Das UV/Vis-Spektrum mit den Übergängen im nichtsichtbaren Bereich ist in Abbildung 3.63 gezeigt.

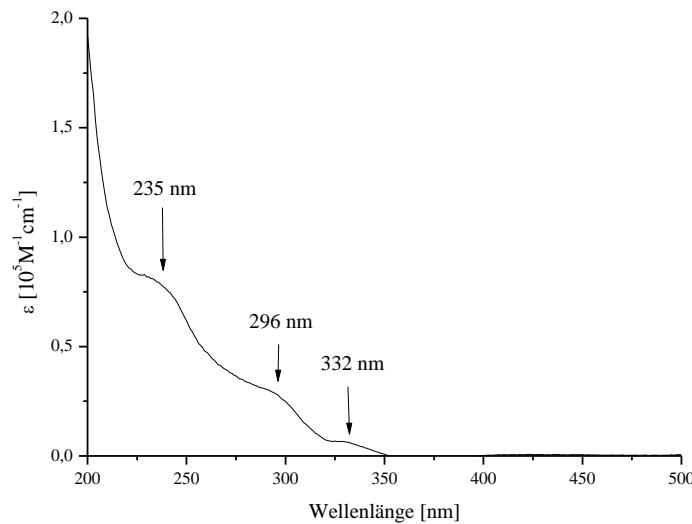


Abb. 3.63: UV/Vis-Spektrum mit Absorptionsmaxima im nichtsichtbaren Bereich ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, in Acetonitril).

3.6.8 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_2\text{e})]\text{[CuCl}_2]$ (**K8[CuCl₂]**) und $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_2\text{e})]\text{[CuBr}_2]$ (**K8[CuBr₂]**)

Die isotypen, einkernigen Komplexsalze **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** wurden von *Y. Yang*^[192] im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durch die Umsetzung von zwei Äquivalenten CuCl bzw. CuBr mit einem Äquivalent des Bisguanidins **L5** dargestellt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril werden **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** als farblose Kristalle erhalten, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Ausbeuten betragen 79 % für **K8[CuCl₂]** und 83 % für **K8[CuBr₂]**.

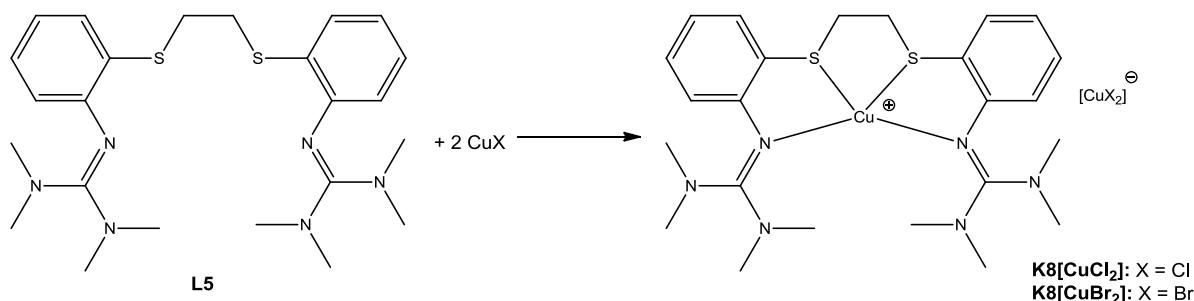


Abb. 3.64: Darstellung von **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]**.

Die Komplexsalze **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** unterscheiden sich nur durch ihre Gegenionen. Das zentrale Kupferatom ist in beiden Komplexkationen durch den N₂S₂-Donorsatz des Liganden **L5** vierfach koordiniert und liegt in der Oxidationsstufe +1 vor. Als Gegenion fungieren das lineare CuCl₂⁻, bzw. das analog aufgebaute CuBr₂⁻. Die mittlere Cu-Cl-Bindungslänge des Gegenions beträgt 2.116 Å, der Cl-Cu-Cl-Bindungswinkel entspricht mit 180.0° dem idealtypischen Winkel der linearen Koordinationsgeometrie. Das Kupferatom des Gegenions CuBr₂⁻ im Komplexsalz **K8[CuBr₂]** ist ebenfalls idealtypisch linear koordiniert. Die mittlere Cu-Br-Bindungslänge beträgt 2.223 Å und ist bedingt durch den größeren Ionenradius von Br⁻ gegenüber Cl⁻ verlängert.

Die zentralen Kupferatome in den kationischen Komplexen sind durch den Chelatliganden **L5** vierfach koordiniert. Daraus resultiert eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie um die zentralen Kupferatome.

Beide Komplexsalze kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P2/n. Die Elementarzelle enthält jeweils zwei Formeleinheiten des Komplexsalzes. Folgende Zellparameter wurden für

K8[CuCl₂] ermittelte: $a = 12.328(3)$, $b = 10.490(2)$, $c = 13.134(2)$ Å und $\beta = 120.95(2)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R_1 = 0.0345$ und $wR_2 = 0.0755$.

Die folgenden Zellparameter wurden für **K8·[CuBr₂]** bestimmt: $a = 12.305(1)$, $b = 10.600(1)$, $c = 12.667(1)$ Å und $\beta = 115.45(1)^\circ$. Hier konvergierten die Verfeinerungszyklen zu $R_1 = 0.0292$ und $wR_2 = 0.0823$.

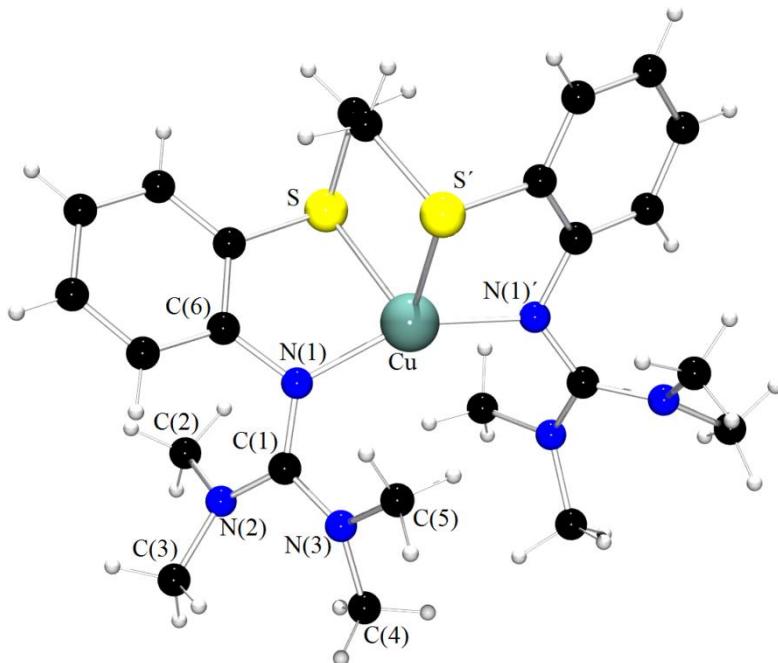


Abb. 3.65: Molekülstruktur des Komplexkation **K8** im Kristall.

Die Bindungen zwischen Cu-N(1) und Cu(1)-N(1)', ebenso die Bindungen zwischen Cu(1)-S und Cu(1)-S' sind jeweils äquivalent. Auch innerhalb der Guanidinfunktionen sind die Bindungsabstände und Winkel äquivalent, so dass die Komplexkationen von **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** symmetrisch (C2-Symmetrie) sind.

Die Kupfer-Imin-Stickstoffbindung von **K8[CuCl₂]** ist 1.979(1) Å lang, die Kupfer-Schwefelbindung ist 2.441(1) Å lang.

Die Bindungen zwischen dem zentralen Guanidinkohlenstoffatom und den Imin- bzw. Aminstickstoffen haben Bindungsabstände von vergleichbarer Größenordnung. Allerdings ist der Bindungsabstand zwischen C(1) und dem Iminstickstoff N(1) etwas kürzer, sodass für diese Bindung Doppelbindungscharakter angenommen werden kann.

Die Strukturparameter ρ als Maß für die Delokalisierung der π -Elektronen ergeben sich, jeweils gemittelt über beide Guanidinfunktionen zu 0.983 für **K8[CuCl₂]** und 0.984 für **K8[CuBr₂]**. Für beide Komplexe scheint also eine moderate Delokalisierung der π -Elektronen über die gesamte CN₃-Einheit möglich zu sein^[194]. Die Tabelle 3.13 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des Kations von **K8[CuCl₂]**. Eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des kationischen Teils von **K8[CuBr₂]** finden sich in Tabelle 3.14. Angaben zu den Bindungswinkeln der Amin-Stickstoff N(2) und N(3) finden sich im Anhang in den Tabellen A10 und A11.

Tab. 3.13: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel des Komplexkations **K8** von **K8[CuCl₂]**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	1.976(2) (2*)	C(1)-N(1)	1.333(2)
Cu(1)-S	2.441(1) (2*)	C(1)-N(2)	1.357(3)
		C(1)-N(3)	1.356(3)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-S	84.90(5) (2*)	N(1)-C(1)-N(2)	123.68(2)
N(1)-Cu-S	114.85(5)(2*)	N(1)-C(1)-N(3)	119.26(2)
N(1)-Cu-N(1)'	153.47(9)	N(2)-C(1)-N(3)	117.01(2)
S-Cu-S'	87.53(3)	C(1)-N(1)-C(6)	118.56(2)
		C(1)-N(1)-Cu	126.21(1)
		C(6)-N(1)-Cu	114.82(1)

Tab. 3.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexkations von **K8[CuBr₂]**.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	1.971(2) (2*)	C(1)-N(1)	1.334(3)
Cu-S	2.449(1) (2*)	C(1)-N(2)	1.356(3)
		C(1)-N(3)	1.356(3)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-S	84.92(6) (2*)	N(1)-C(1)-N(2)	123.50(2)
N(1)-Cu-S	114.54(6) (2*)	N(1)-C(1)-N(3)	119.20(2)
N(1)-Cu-N(1)'	153.88(1)	N(2)-C(1)-N(3)	117.30(2)
S-Cu-S'	87.38(3)	C(1)-N(1)-C(6)	118.74(2)
		C(1)-N(1)-Cu	125.78(2)
		C(6)-N(1)-Cu	114.97(1)

Die Winkelsummen der zentralen Guanidin-Kohlenstoffe von **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** ergeben sich zu 360.0°. Die Kohlenstoffe sind planar, allerdings weichen die Bindungswinkel geringfügig vom idealtypischen Bindungswinkel ab.

Für die Imin-Stickstoffe der kationischen Komplexe wurden Winkelsummen von 359.6° (**K8[CuCl₂]**) und 359.5° (**K8[CuBr₂]**) ermittelt. Für die Imin-Gruppen kann folglich von einer planaren Anordnung sowie sp²-Hybridisierung ausgegangen werden. Allerdings weichen auch hier die Bindungswinkel von den idealtypischen 120° ab.

Für die Amin-Stickstoffe der beiden Komplexkationen wurden Winkelsummen von 358.6° bis 359.0° bestimmt. Damit sind auch diese Stickstoffatome planar und sp²-hybridisiert. Die Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel liegen im Bereich von bis zu 4°.

Auch bei **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** zeigt ein Vergleich der IR-Spektren der Koordinationsverbindungen und des freien Liganden **L5** ein komplizierteres Aufspaltungsmuster für die Komplexe. Die C=N-Valenzschwingungen sind durch die Koordination der Iminfunktionen als Elektronendonorliganden zu kleineren Wellenlängen verschoben. Auch hier resultiert die Frequenzverschiebung der C=N-Valenzschwingung aus einer Bindungsschwächung durch die Koordination von Kupfer.

Auch die Komplexsalze **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die gemessenen Spektren der beiden sehr ähnlichen Verbindungen zeigten

erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten. Beide Verbindungen wurden bei Raumtemperatur gelöst in Dichlormethan gemessen. **K8[CuCl₂]** zeigt bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L lediglich ein Absorptionsmaximum bei 300 nm ($\epsilon = 30.72 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), welches wahrscheinlich durch einen Cu(I)→N(σ)-MLCT-Übergang verursacht wird. Für **K8[CuBr₂]** ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) wurden zwei Absorptionsbanden im nichtsichtbaren Bereich detektiert. Bei 293 nm ($\epsilon = 3.73 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) wird möglicherweise ein Cu(I)→N(σ)-MLCT-Übergang beobachtet, während bei 228 nm ($\epsilon = 8.23 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ein ligandbasiertes $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtet werden kann. Das UV/Vis-Spektrum von **K8[CuBr₂]** ist in Abbildung 3.66 gezeigt.

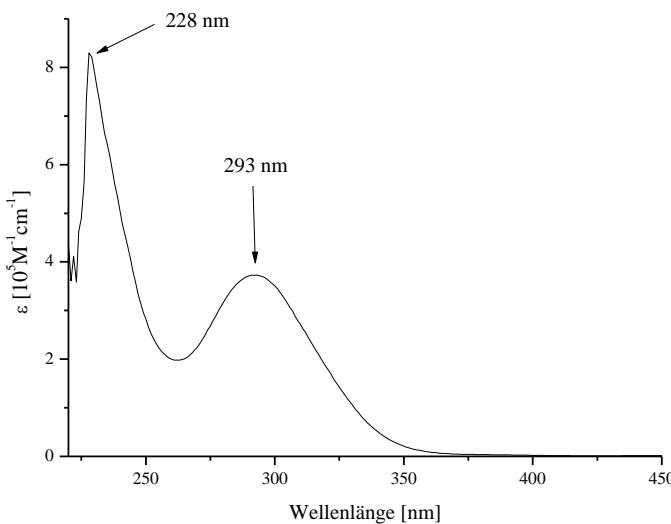


Abb. 3.66: UV/Vis-Spektrum von **K8[CuBr₂]** ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, in Dichlormethan).

Um die Redoxeigenschaften der Komplexsalze **K8[CuCl₂]** und **K8[CuBr₂]** genauer zu charakterisieren, wurden diese Verbindungen mittels CV untersucht. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt, die Komplexe wurden mit einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Dichlormethan gelöst. Alle Potentiale wurden auf das Redoxpaar Fc/Fc⁺ bezogen. Das Cyclovoltammogramm des Komplexsalzes **K8[CuCl₂]** zeigt einen quasireversiblen Redoxprozess, die Oxidation findet bei 0.04 V statt. Die Reduktionsreaktion läuft bei einem Potential von -0.19 V ab. Das Cyclovoltammogramm der quasireversiblen Reaktion ist in Abbildung 3.67 abgebildet. In diesem Potentialbereich können sowohl die Kupferionen des kationischen Komplex oder des Anions als auch die Chloridionen des Gegenions reduziert und oxidiert werden, so dass eine

genauere Zuordnung der elektrochemischen Vorgänge nicht möglich ist. Des Weiteren konnte das Potential einer irreversiblen Oxidation und einer irreversiblen Reduktion gemessen werden. Der Oxidationsprozess hat ein Potential von 0.29 V, die Reduktion wurde bei 0.37 V gemessen. Auch hier ist die genaue Zuordnung der elektrochemischen Prozesse aufgrund der vielen redoxaktiven Spezies nicht möglich.

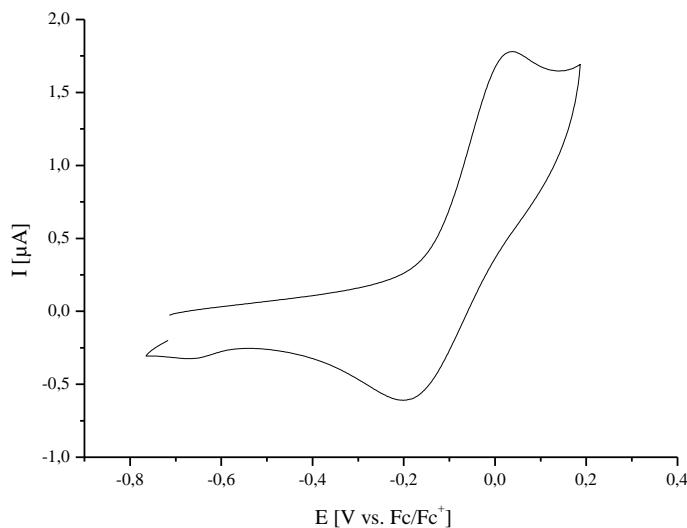


Abb. 3.67: Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von **K8[CuCl₂]** (quasireversibler Redoxprozess, in Dichlormethan).

Das Cyclovoltammogramm der Verbindung **K8[CuBr₂]** zeigt nur Peaks für eine irreversible Oxidation und eine irreversible Reduktion. Der Oxidationspeak liegt bei -0.64 V und ist deutlich ausgeprägter als der Reduktionspeak bei -0.23 V. Auch hier ist eine Zuordnung der ablaufenden elektrochemischen Vorgänge nicht möglich. Die Prozesse können sowohl die Kupferatome als auch die Bromidionen des Gegenions betreffen. Im Gegensatz zu **K8[CuCl₂]** konnte bei den Cyclovoltammetrie-Messungen an **K8[CuBr₂]** kein quasireversibler Vorgang beobachtet werden.

Obwohl der Bisguanidin-Ligand **L5** sich nur durch einen Ethylenspacer statt eines Propylenspacer vom Bisguanidin **L4** unterscheidet, verfügt er über deutlich andere Koordinationseigenschaften. So konnte bisher kein zweikerniger Komplex, der analog zum zweikernigen, neutralen Komplex **K6** gebaut ist, mit **L5** als verbrückendem Liganden mit N₂S₂-Donorsatz, dargestellt werden.

3.6.9 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{S})_2\text{e}))_2][\text{Cu}(\text{SCN})_3]$ ((K8)₂[Cu(SCN)₃])

Die Darstellung von (K8)₂[Cu(SCN)₃] erfolgt ausgehend von CuSCN und L5 in Acetonitril. Die Edukte werden im Verhältnis 3:2.2 zur Reaktion gebracht. (K8)₂[Cu(SCN)₃] fällt als farbloser Feststoff aus. Nach Umkristallisation aus Acetonitril wird (K8)₂[Cu(SCN)₃] in Form von farblosen Kristallen, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten. Die Ausbeute betrug 81 %.

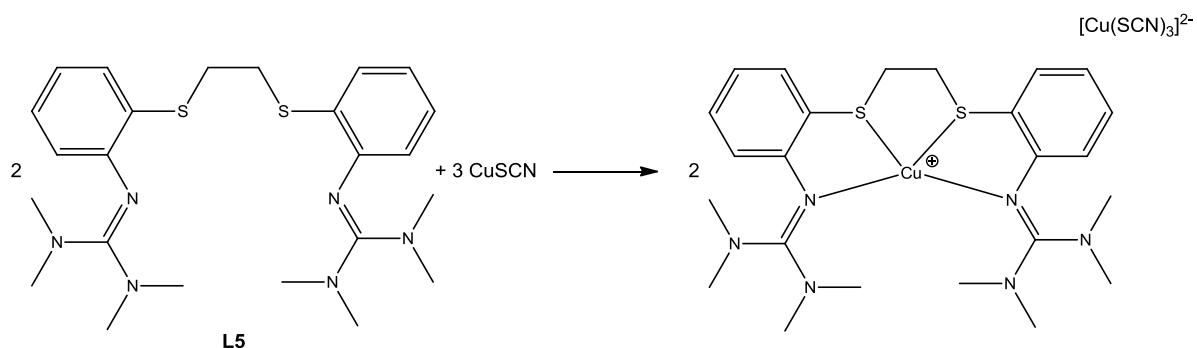


Abb. 3.68: Darstellung von (K8)₂[Cu(SCN)₃].

(K8)₂[Cu(SCN)₃] ist ein Komplexsalz mit einer [Cu(SCN)₃]-Einheit als Gegenion. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei Formeleinheiten des Kations K8 mit einem Anion [Cu(SCN)₃]²⁻ sowie einem Molekül Acetonitril vor. Das Kupferatom des Kations hat die Oxidationsstufe +1 und wird durch den N₂S₂-Donorsatz von L5 vierfach koordiniert. Da sich die Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden kationischen Kupferkomplexe unterscheiden, werden die Kationen als K8(1) und K8(2) bezeichnet.

In dem anionischen Gegenion [Cu(SCN)₃]²⁻ liegt das Kupferatom ebenfalls in der Oxidationsstufe +1 vor. Es wird von zwei Stickstoffatomen und einem Schwefelatom der drei Thiocyanatreste trigonal-planar koordiniert, wobei die Bindungswinkel um bis zu 7° von 120° abweichen. Der mittlere Cu-N-Bindungsabstand beträgt 1.895 Å, die Cu-S-Bindung liegt mit 2.288(1) Å in der für Cu-S-Einfachbindungen charakteristischen Größenordnung.

Das vierfach koordinierte Kupferatom in der kationischen Koordinationsverbindung ist verzerrt tetraedrisch koordiniert und verfügt über eine ähnliche Geometrie wie die zentralen Kupferatome in den Kationen der Komplexsalze K8[CuCl₂] und K8[CuBr₂]. Allerdings ist K8 hier nicht symmetrisch.

Die Koordinationsverbindung $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\text{SCN})_3]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Eine Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten der Verbindung sowie ein Molekül Acetonitril. Die Zelleparameter ergeben sich zu $a = 25.402(4)$, $b = 12.828(2)$, $c = 21.353(3)$ Å und $\beta = 112.71(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R1 = 0.0545$ und $wR2 = 0.1110$.

In Tabelle 3.15 findet sich eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel des Komplexkations **K8(1)**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K8(2)** sind in der Tabelle 3.16 dargestellt, eine Übersicht über die Bindungswinkel der Aminfunktionen findet sich im Anhang in den Tabellen A12 und A13.

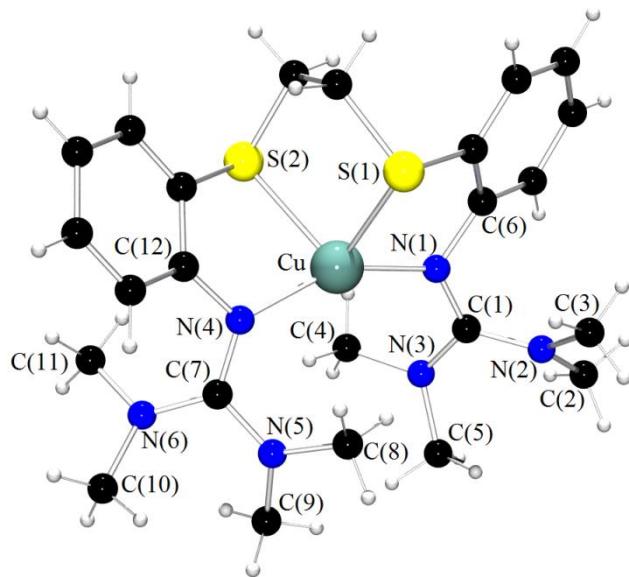


Abb. 3.69: Molekülstruktur des Komplexkations **K8(1)** im Kristall.

Tab. 3.15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexkations **K8(1)** von $(\text{K8})_2[\text{Cu}(\text{SCN})_3]$.

Bindungslängen [Å]			
Cu-N(1)	1.982(3)	C(1)-N(1)	1.326(4)
Cu-N(4)	1.981(3)	C(1)-N(2)	1.359(4)
Cu-S(1)	2.432(1)	C(1)-N(3)	1.352(4)
Cu-S(2)	2.472(1)	C(7)-N(4)	1.322(4)
		C(7)-N(5)	1.356(5)
		C(7)-N(6)	1.364(4)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Cu-N(4)	151.96(1)	N(4)-C(7)-N(5)	119.60(3)
N(1)-Cu-S(1)	85.50(8)	N(4)-C(7)-N(6)	123.50(3)
N(1)-Cu-S(2)	117.97(9)	N(5)-C(7)-N(6)	116.80(3)
N(4)-Cu-S(1)	116.31.(8)	C(1)-N(1)-C(6)	117.90(3)
N(4)-Cu-S(2)	82.57(8)	C(1)-N(1)-Cu	126.40(2)
S(1)-Cu-S(2)	86.66(3)	C(6)-N(1)-Cu	115.00(2)
N(1)-C(1)-N(2)	123.60(3)	C(7)-N(4)-C(12)	118.40(3)
N(1)-C(1)-N(3)	119.50(3)	C(7)-N(4)-Cu	127.30(2)
N(2)-C(1)-N(3)	116.80(3)	C(12)-N(4)-Cu	113.60(2)

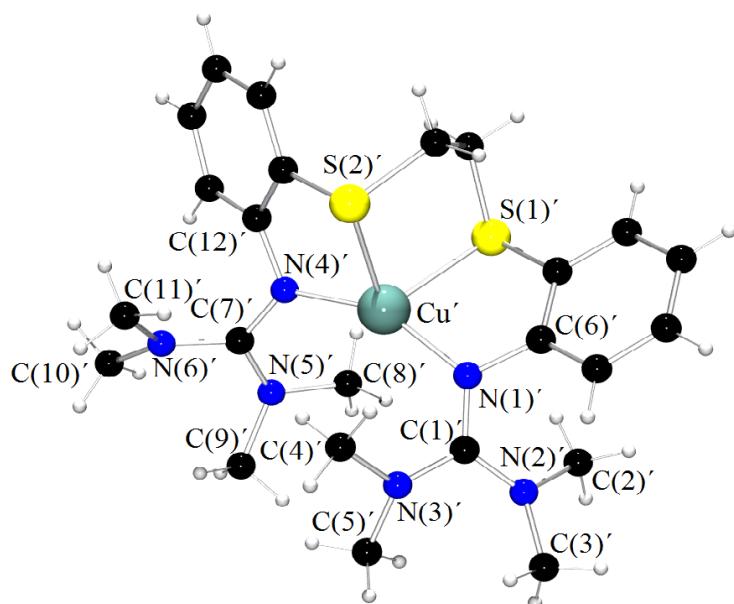


Abb. 3.70: Molekülstruktur des Komplexkations **K8(2)** Kristall.

Tab. 3.16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexkations **K8(2)** von $(\text{K8})_2[\text{Cu}(\text{SCN})_3]$.

Bindungslängen [Å]			
Cu'-N(1)'	1.964(3)	C(1)'-N(1)'	1.335(4)
Cu'-N(4)'	1.967(3)	C(1)'-N(2)'	1.361(4)
Cu'-S(1)'	2.433(1)	C(1)'-N(3)'	1.348(4)
Cu'-S(2)'	2.428(1)	C(7)'-N(4)'	1.327(4)
		C(7)'-N(5)'	1.343(5)
		C(7)'-N(6)'	1.351(4)
Bindungswinkel [°]			
N(1)'-Cu'-N(4)'	153.33(1)	N(4)'-C(7)'-N(5)'	118.90(3)
N(1)'-Cu'-S(1)'	85.95(8)	N(4)'-C(7)'-N(6)'	123.50(4)
N(1)'-Cu'-S(2)'	113.71(9)	N(5)'-C(7)'-N(6)'	117.60(3)
N(4)'-Cu'-S(1)'	114.66(9)	C(1)'-N(1)'-C(6)'	119.40(3)
N(4)'-Cu'-S(2)'	84.97(9)	C(1)'-N(1)'-Cu'	124.80(3)
S(1)'-Cu'-S(2)'	88.31(4)	C(6)'-N(1)'-Cu'	115.10(2)
N(1)'-C(1)'-N(2)'	122.50(3)	C(7)'-N(4)'-C(12)'	119.30(3)
N(1)'-C(1)'-N(3)'	120.00(3)	C(7)'-N(4)'-Cu'	124.90(2)
N(2)'-C(1)'-N(3)'	117.40(3)	C(12)'-N(4)'-Cu'	114.7(2)

Die mittleren Cu(1)-N^{Imin}-Bindungsabstände der kationischen Komplexe **K8(1)** und **K8(2)** unterscheiden sich mit 1.982 Å und 1.966 Å. Auch die mittleren Cu-S-Bindungsabstände zeigen Unterschiede. In **K8(1)** ergibt sich die mittlere Bindungslänge zu 2.452 Å, während **K8(2)** mit 2.431 Å einen verkürzten mittleren Cu-S-Abstand zeigt.

Erwartungsgemäß ist in beiden kationischen Komplexen die C-N^{Imin}-Bindung kürzer als die C-N^{Amin}-Bindungen, so dass für die C-N^{Imin} Doppelbindungscharakter angenommen werden kann. Der Strukturparameter ρ ergibt sich für **K8(1)** zu 0.98 und für **K8(2)** zu 0.99. In beiden Kationen ist somit von einer Delokalisation des π -Elektronensystems über die CN₃-Einheit auszugehen^[194].

Auch innerhalb der Kationen **K8(1)** und **K8(2)** sind die Guanidin-Kohlenstoffe von drei Atomen trigonal umgeben. Aufgrund ihrer Winkelsummen, die sich zu etwa 360° ergeben, können sie als planar beschrieben werden, allerdings weichen die Winkel um bis zu 4° vom

idealtypischen Winkel ab. Die Winkelsummen der dreifach koordinierten Imin-Stickstoffe liegen im Bereich von 358.9° und 359.3° . Somit können die Stickstoffe N(1), N(4), N(1)' und N(4)' als sp^2 -hybridisiert und planar angesehen werden. Allerdings zeigen sich auch hier Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel. Auch die Amin-Gruppen mit Winkelsummen im Bereich von 358° können als nahezu planar und sp^2 -hybridisiert betrachtet werden. Die Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel liegen im Bereich von 1° bis zu 5° .

Auch für $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ zeigt ein Vergleich der IR-Spektren des Komplexes und des freien Liganden **L5** eine Verschiebung der C=N-Valenzschwingung zu kleineren Wellenlängen, die durch die Schwächung der C=N-Bindung durch die Koordination an Metallionen verursacht ist.

Das UV/Vis-Spektrum von $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ weißt erwartungsgemäß große Ähnlichkeiten zum Spektrum von **K8[CuBr₂]** auf. Das Spektrum der Verbindung $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ wurde bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit einer Analytkonzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L gemessen. Auch $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ zeigte zwei Absorptionsmaxima, welche im nichtsichtbaren Bereich lokalisiert sind (siehe Abb. 3.71). Wahrscheinlich findet bei 290 nm ($\varepsilon = 38.12 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ein Cu(I)→N(σ)-MLCT-Übergang statt. Der zweite Übergang bei 231 nm ($\varepsilon = 11.78 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) könnte ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb der C=N-Gruppen des Liganden sein.

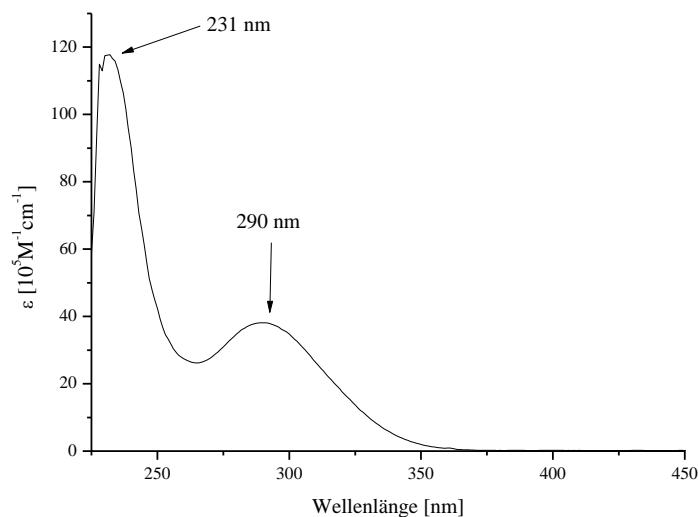


Abb. 3.71: UV/Vis-Spektrum von $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ ($c = 1 \cdot 10^{-7}$ mol/L, in Dichlormethan).

Auch $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ wurde mit Hilfe der CV untersucht, um einen genaueren Einblick in die elektrochemischen Eigenschaften des Komplexsalzes zu erhalten. Dazu wurde $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ mit einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen. Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ . $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ zeigt einen Oxidationspeak und zwei Reduktionspeaks, alle Prozesse verlaufen irreversibel. Das Oxidationspotential liegt bei 0.13 V, die Potentiale für die Reduktionsprozesse wurde zu -0.05 V und -0.48 V bestimmt. Das Cyclovoltammogramm des Komplexsalzes ist in Abbildung 3.72 gezeigt. Allerdings ist eine Zuordnung der Redoxprozesse nicht möglich, da sowohl der kationische Komplex als auch das anionischen Gegenion beteiligt sein können.

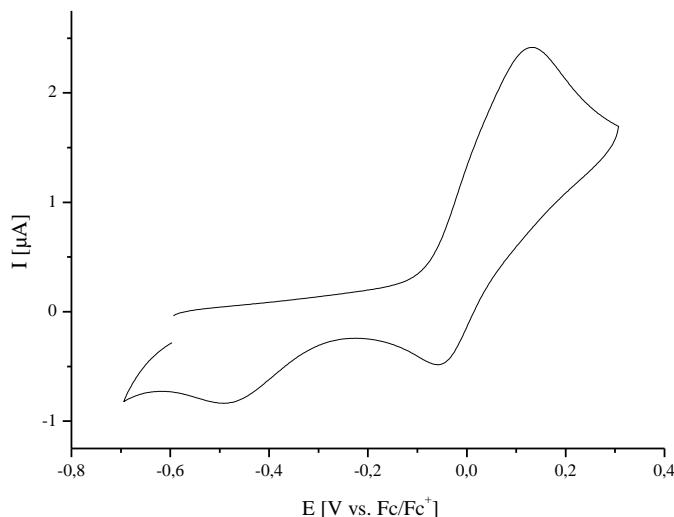


Abb. 3.72: Cyclovoltammogramm von $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ in Dichlormethan.

Da die Komplexsalze **K7[BPh₄]**, **K8[CuCl₂]**, **K8[CuBr₂]** und $(\mathbf{K8})_2[\mathbf{Cu}(\mathbf{SCN})_3]$ aus einkernigen Komplexkationen, in denen das zentrale Kupferatom von einem N₂S₂-Donorliganden verzerrt-tetraedrisch koordiniert ist, aufgebaut sind, werden die vier Verbindungen zunächst untereinander verglichen, anschließend folgt ein Vergleich mit literaturbekannten Systemen. Tabelle 3.17 gibt einen Überblick über ausgewählte, gemittelte Bindungsabstände der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten einkernigen Kupferkomplexe mit den Guanidin-Thioetherliganden **L4** und **L5**.

Tab. 3.17: Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Komplexkationen mit N_2S_2 -Donorliganden (gemittelt).

	K7[BPh ₄] [Å]	K8[CuCl ₂] [Å]	K8[CuBr ₂] [Å]	(K8) ₂ [Cu(SCN) ₃] [Å]
Cu-N	2.015	1.976	1.971	1.974
Cu-S	2.314	2.441	2.449	2.441

Ein Vergleich der Kupfer-Stickstoff-Bindungsabstände der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten einkernigen Komplexkationen zeigt, dass der Cu-N-Abstand des Kations von **K7[BPh₄]** gegenüber den anderen Komplexkationen um etwa 0.041 Å verlängert ist. Die Cu-N-Bindungsabstände der Kationen **K8** unterscheiden sich erwartungsgemäß kaum voneinander. Auch bei den N-Cu-N-Winkeln unterscheiden sich die kationischen Verbindungen. So ergibt sich für das Kation von **K7[BPh₄]** ein N-Cu-N-Bindungswinkel von 131.35(8)°, während der vergleichbare Winkel in den Kationen, in denen das zentrale Kupferatom durch einen Liganden mit C₂-Spacer koordiniert wird, um bis zu 22° vergrößert ist. Ein Vergleich der gemittelten Cu-S-Bindungslängen zeigt, dass die Bindungslänge des Kations von **K7[BPh₄]** gegenüber den vergleichbaren Bindungen von **K8** um bis zu 0.135 Å verkürzt ist. Diese Verkürzung hat einen deutlichen Einfluss auf den S-Cu-S-Bindungswinkel. Es zeigt sich, dass eine Verlängerung des Cu-S-Bindungsabstands zu einer deutlichen Verkleinerung des S-Cu-S-Bindungswinkel führt. Für das Komplexkation **K7** ergibt sich ein S-Cu-S-Bindungswinkel von 107.21(3)°, während sich der mittlere S-Cu-S-Bindungswinkel der Komplexkationen **K8** zu 87.47° ergibt und damit um etwa 20° reduziert ist gegenüber **K7**. Weniger ausgeprägt zeigt sich der Trend zu einer Verkleinerung des S-Cu-S-Bindungswinkel bei Verlängerung der Cu-S-Bindungslänge bei einem Vergleich der beiden kationischen Komplexe von **(K8)₂[Cu(SCN)₃]**. Für **K8(1)** ergibt sich ein mittlerer Cu-S-Bindungsabstand von 2.452 Å, der S-Cu-S-Winkel ergibt sich zu 86.66(3)°. Für **K8(2)** konnte eine etwas kürzere mittlere Cu-S-Bindungslänge von 2.431 Å ermittelt werden. Der S-Cu-S-Winkel des Kations **K8(2)** ist um etwa 1.6° auf 88.31(4)° vergrößert. Ein Überblick über die N-Cu-N- und S-Cu-S-Winkel der Komplexkationen mit N_2S_2 -Donorsatz findet sich in Tabelle 3.18.

Tab. 3.18: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel der Komplexkationen mit N_2S_2 -Donorliganden.

	K7[BPh ₄] [°]	K8[CuCl ₂] [°]	K8[CuBr ₂] [°]	K8(1) [°]	K8(2) [°]
N-Cu-N	131.21(3)	153.47(9)	153.88(1)	151.96(1)	153.33(1)
S-Cu-S	107.21(3)	87.53(3)	87.38(3)	86.66(3)	88.31(4)

In der Literatur sind Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe mit verschiedenen N,S-Donorsystemen häufig beschrieben, Ligandsysteme dieser Art sind insbesondere bei der Entwicklung von Modellverbindungen für „Blaue“ Kupferproteine von gesteigertem Interesse^[219]. Dabei können die Schwefel- und Stickstoff-Donoratome Teile makrozyklischer Ringsysteme sein, oftmals stabilisieren diese Liganden Cu(I) und Cu(II)^[220].

Amirnasr *et al.*^[221] veröffentlichten 2009 ein einkerniges Cu(I)-Komplexkation mit einer vierzähnigen Schiff'schen Base als N_2S_2 -Donorsystem. Die Donorfunktionen sind analog zu dem Liganden **L5** durch C₂-Spacer getrennt (siehe Abb. 3.73). Das zentrale Kupferatom in dem kationischen Komplex ist verzerrt-tetraedrisch umgeben. Die gemittelten Cu-N-und Cu-S-Bindungsabstände liegen mit 1.989 Å bzw. 2.349 Å zwischen den vergleichbaren Bindungslängen der Komplexkationen **K7** und **K8**. Allerdings unterscheiden sich die S-Cu-S und N-Cu-N-Bindungswinkel des in Abb. 3.75 gezeigten Kations mit 93.11(5)° bzw. 149.10(2)°^[221] deutlich von den Bindungswinkeln der Kationen **K7** und **K8**.

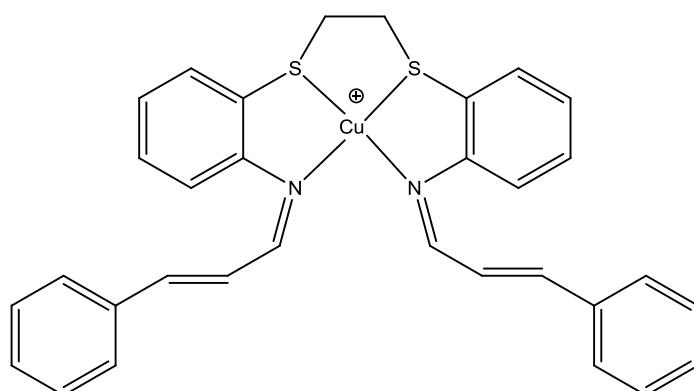


Abb. 3.73: Kationischer Cu(I)-Komplex mit der Schiff'schen Base (*N,N'*-Bis(transcinnamaldehyd)-1,2-di(*ortho*-iminophenylthio)ethan)^[221].

Mit dem Liganden (1,8-Bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctan), bei dem allerdings die N- und S-Donorfunktionen durch C₃-Spacer verbunden sind, konnten sowohl Cu(I)- als auch Cu(II)-Komplexkationen dargestellt werden. Das Cu(I)-Komplexkation (siehe Abb. 3.74, links) ist tetraedrisch aufgebaut und weist eine deutlich geringere Verzerrung von der idealtypischen Tetraeder-Geometrie auf als die Systeme **K7** und **K8**. Der Cu-N-Bindungsabstand ist mit 2.04 Å^[222] vergleichsweise lang und mit dem für **K7** ermitteltem Bindungsabstand vergleichbar. Ein weiteres Cu(I)-Komplexkation wurde mit dem Thioether-Liganden N,N'-Bis{[2-(1,1,-Dimethyl-ethylthio)phenyl]methyl}ethan-1,2-diamin dargestellt. In dieser Verbindung sind die N-Donorfunktionen durch C₂-Spacer separiert, während sich der Abstand zu den Thioetherfunktionen durch C₃-Spacer ergibt (siehe Abb. 3.74, rechts). Für das Komplexkation konnten im Vergleich zu den Komplexkationen **K7** und **K8** eine verkürzte Cu-S-Bindungslänge von 2.250 Å ermittelt werden. Auch in diesem verzerrt-tetraedrischen Komplex resultiert aus dem kurzen Cu-S-Bindungsabstand sowie aus dem C₃-Spacer eine Vergrößerung des S-Cu-S-Bindungswinkels auf 109.5°.

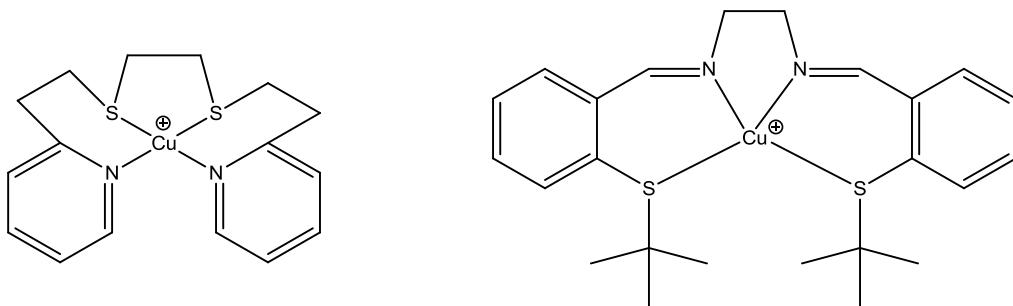


Abb. 3.74: *links: Cu(I)-Komplexkation mit (1,8-Bis(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctan) als Chelatligand^[222], rechts: Komplexkation mit verkürzten Cu-S-Bindungsabstand^[223].*

Ein weiteres Cu(I)-Komplexkation bei dem sich eine C₂-Spacerfunktion zwischen den beiden S-Donorgruppen befindet, konnte mit einem Bis-thio-bisquinolin-Liganden dargestellt werden. Der Ligand ist in Abbildung 3.75 gezeigt. Auch in dieser kationischen Verbindung ist das zentrale Kupferatom verzerrt-tetraedrisch umgeben. Der gemittelte Cu-S-Abstand beträgt 2.372 Å und liegt somit in der Größenordnung, die sich für die Komplexkationen **K7** und **K8** ergibt^[224]. *Taylor et al*^[225] konnten mit ihren kationischen Cu(I)-Komplexen mit Schiff'schen Basen (Abb. 3.75) als N₂S₂-Donorliganden den Einfluss der Spacergruppe zwischen den beiden Stickstoff-Donorfunktionalitäten auf die Koordinationsgeometrie zeigen. Die Koordination eines Liganden mit einem C₂-Spacer führt zu einem einkernigen Komplexkation

mit einer planaren Geometrie, während eine C₄-Spacerfunktion eine tetraedrische Geometrie begünstigt^[225].

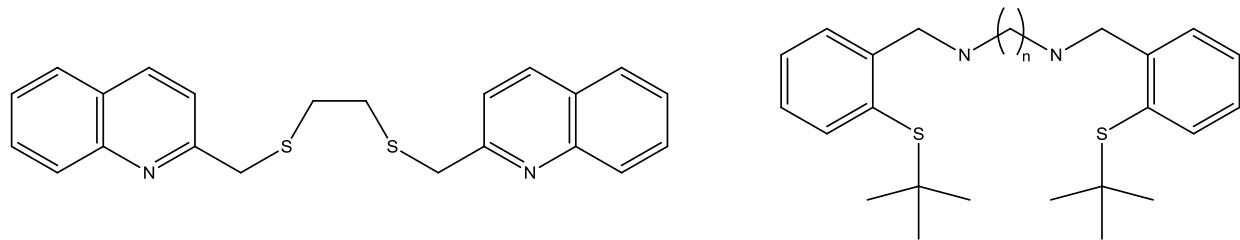


Abb. 3.75: Weitere N₂S₂-Donorligandsysteme *links*: Bis-thio-bisquinolin-System^[224], *rechts*: Schiff'sche Base mit variabler Spacerlänge ($n = 2 - 4$)^[225].

3.6.10 Synthese und Charakterisierung von [Cu₂(2-(Methylthio)benzoat)₄(DMF)₂] (**K9**)

Die Synthese des Carboxylatkomplex **K9** erfolgt ausgehend von CuCl₂ und dem Liganden **L8** in Dimethylformamid. Dabei werden das Kupfersalz und die Carboxylatverbindung im Verhältnis 1:2.2 zur Reaktion gebracht. NaCl fällt als farbloser Feststoff aus der tiefblauen Reaktionslösung aus und wird durch mehrmalige Filtration abgetrennt. Aus der Reaktionslösung fallen durch Gasphasendiffusion von Diethylether blaue Kristalle des Komplex **K9** mit einer Ausbeute von 35 % aus. Die Kristalle waren für die Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet.

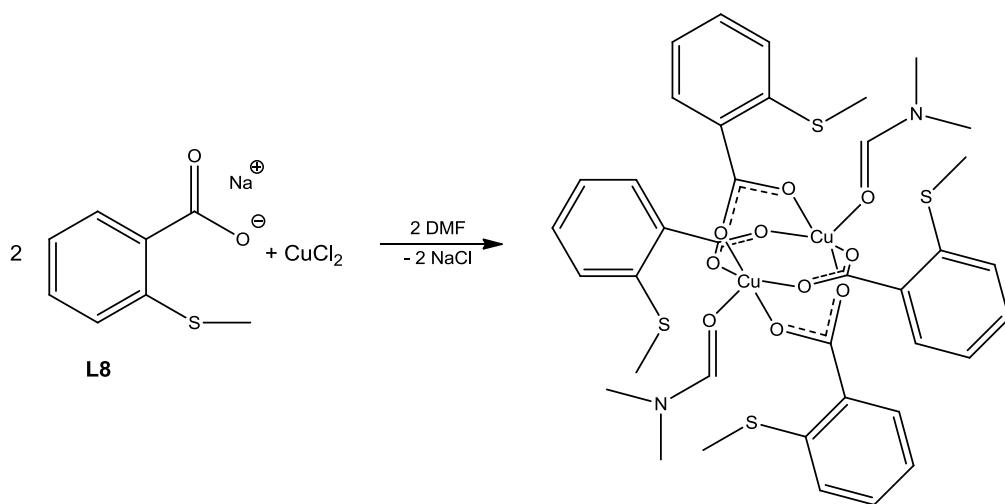


Abb. 3.76: Darstellung von **K9**.

K9 kristallisiert als zweikerniger Komplex mit vier Molekülen des Liganden **L8**. Die Kupferatome liegen in der Oxidationsstufe +2 vor und werden jeweils von fünf Sauerstoff-Donorfunktionen koordiniert. Vier koordinierende Sauerstoffatome stammen vom Liganden **L8**, durch die Koordination von Dimethylformamid über die freien Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoffs wird die fünfte Donorfunktion bereitgestellt. Eine Koordination der Thioetherfunktion konnte nicht beobachtet werden.

Die Kupferatome in **K9** sind quadratisch-pyramidal umgeben. Dabei bilden die Sauerstoffatome der Carboxylatliganden eine würfelartige Kubanstruktur. Die Kupferatome ragen aus zwei gegenüberliegenden Flächen des etwas gestauchten Sauerstoffwürfels. Die quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung wird durch die apikale Koordination von DMF vervollständigt.

K9 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, dabei enthält die Elementarzelle zwei Formeleinheiten des Komplexes. Die Zellparameter lauten $a = 10.526(1)$, $b = 10.585(1)$, $c = 10.954(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.21(1)$, $\beta = 82.15(1)$ und $\gamma = 62.17(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R_1 = 0.0259$ und $wR_2 = 0.0662$.

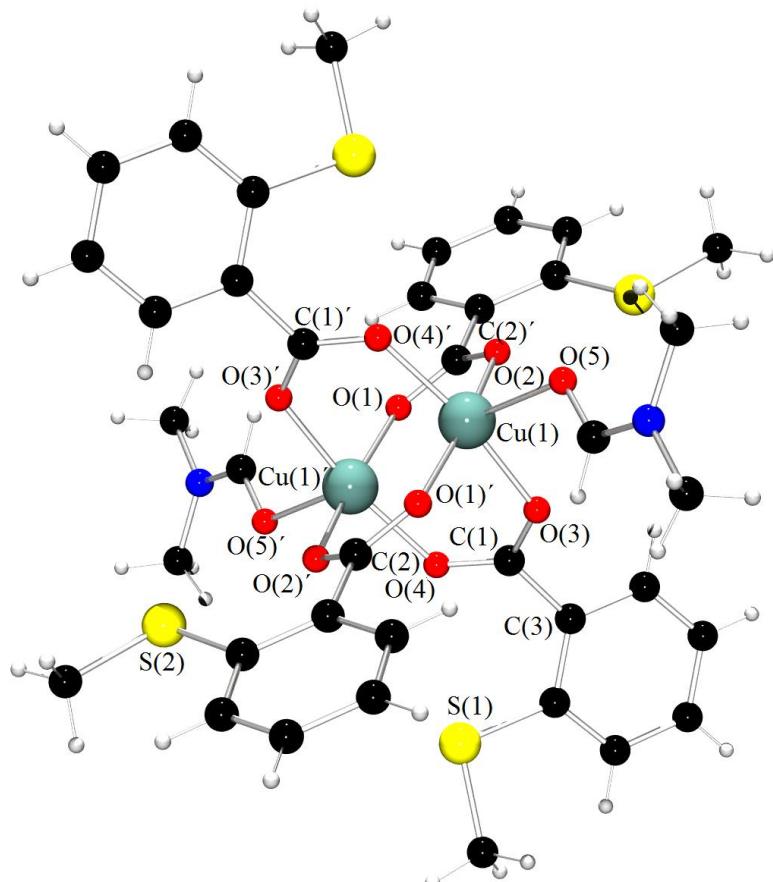


Abb. 3.77: Molekülstruktur von **K9** im Kristall.

Die mittlere Bindungslänge zwischen den Sauerstoff-Donorfunktionen von **L8** und Cu(II) beträgt 1.968 Å. Der Bindungsabstand zu den Sauerstofffunktionen von Dimethylformamid ist mit 2.164 Å länger.

Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsabstände des Liganden **L8** unterscheiden sich kaum, sodass für keine Bindung ein Doppelbindungscharakter angenommen werden kann. Es kann von einer Delokalisation der negativen Ladung ausgegangen werden.

Eine Koordination des Schwefels der Thioetherfunktionen ist aufgrund des großen Abstands von 4.432 Å bzw. 4.550 Å nicht möglich. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen beträgt 2.639 Å. Tabelle 3.19 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Verbindung **K9**.

Tab. 3.19: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **K9**.

Bindungslängen [Å]			
Cu(1)-O(1)'	1.966(1)	C(1)-O(3)	1.261(2)
Cu(1)-O(2)	1.968(1)	C(1)-O(4)	1.261(2)
Cu(1)-O(3)	1.958(1)	C(2)'-O(1)	1.257(2)
Cu(1)-O(4)'	1.979(1)	C(2)'-O(2)	1.263(2)
Cu(1)-O(5)	2.164(1)		
Cu(1)…Cu(1)'	2.639		
Bindungswinkel [°]			
O(1)'-Cu(1)-O(2)	168.63(5)		
O(1)'-Cu(1)-O(3)	88.74(5)		
O(1)'-Cu(1)-O(4)'	89.40(5)		
O(1)'-Cu(1)-O(5)	94.30(5)		
O(2)-Cu(1)-O(3)	90.12(5)		
O(2)-Cu(1)-O(4)'	89.47(5)		
O(2)-Cu(1)-O(5)	97.02(5)		
O(3)-Cu(1)-O(4)'	168.46(5)		
O(3)-Cu(1)-O(5)	101.52(5)		
O(4)'-Cu(1)-O(5)	89.97(5)		

Zur genaueren Charakterisierung insbesondere der energetischen und elektronischen Struktur wurde **K9** mittels DFT-Rechnungen untersucht. Dabei wurde das Funktional B3LYP und der Basissatz cc-PVTZ^[195] genutzt. Alle Berechnungen betrachten den Komplex im Vakuum. Die Kupferatome des Komplex **K9** haben die Oxidationsstufe +2 und damit eine d⁹-Elektronenkonfiguration. Jedes Kupferatom verfügt über ein ungepaartes Elektron, die miteinander wechselwirken können. Mit Hilfe der DFT konnte der elektronisch günstigste Zustand für **K9** ermittelt werden.

Der Singulettzustand ist der energetisch ungünstigste und damit auch unwahrscheinlichste Zustand. Die Energiedifferenz zum energetisch günstigeren Triplett-Zustand mit einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden Kupferatome beträgt ca. 135 kJ/mol. Der Energieunterschied zwischen einem Triplett-Zustand und einem Zustand mit Broken Symmetry beträgt nur etwa 2 kJ/mol. Hier kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung zwischen ungepaarten Elektronen mit entgegengesetztem Spin. Diese Kopplung führt zu einem Energiegewinn für den zweikernigen Kupferkomplex **K9**. In der Abbildung 3.78 ist die Energiedifferenz zwischen dem Triplett-Zustand und dem Broken-Symmetry-Zustand des zweikernigen Cu(II)-Komplex **K9** gezeigt. Aufgrund der großen Energiedifferenz und der geringen Wahrscheinlichkeit wurde die Kurve für den Singulett-Zustand nicht dargestellt. Aus dem energetisch günstigsten Zustand der dimeren Verbindung **K9** kann auch der optimale Cu-Cu-Abstand abgeleitet werden. Sowohl für einen Zustand mit Broken Symmetry als auch einen Triplett-Zustand liegt der energetisch bevorzugte Cu-Cu-Abstand im Bereich von 2.65 Å und zeigt somit eine gute Übereinstimmung mit dem für **K9** im Kristall ermittelten Abstand.

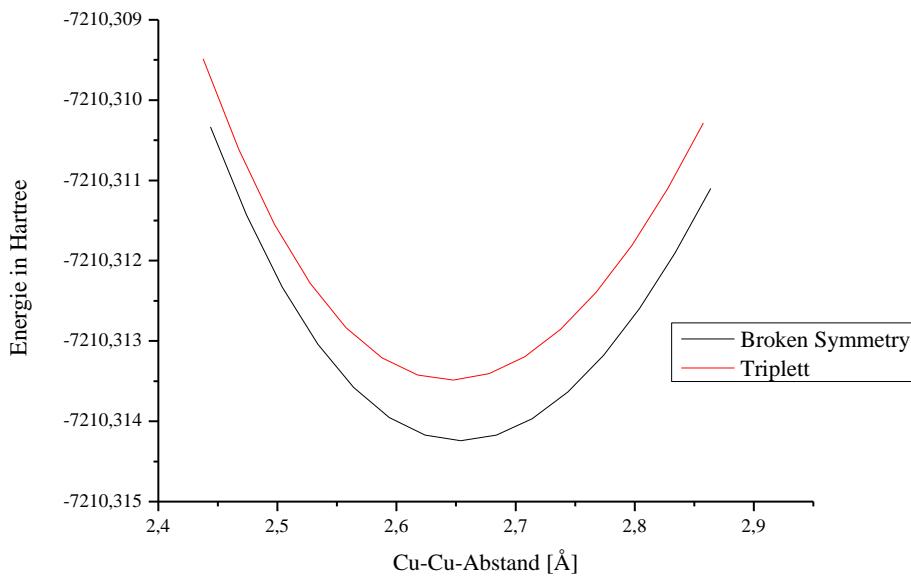


Abb. 3.78: Vergleich eines Zustands mit Broken Symmetry und eines Triplet-Zustands für **K9**.

Auch wurde für den Komplex **K9** ein theoretisches UV/Vis-Spektrum gerechnet (siehe Abb. 3.79). Dabei wurden Lösungsmittel-Effekte nicht berücksichtigt. Das berechnete UV/Vis-Spektrum der intensiv blau gefärbten Verbindung **K9** zeigt eine Bande im Bereich von 670 nm. Diese Bande wird durch $d \rightarrow d$ -Übergänge des Kupfers verursacht. Bei den Übergängen im nichtsichtbaren Bereich handelt es sich um Ligand-Metall-Übergänge.

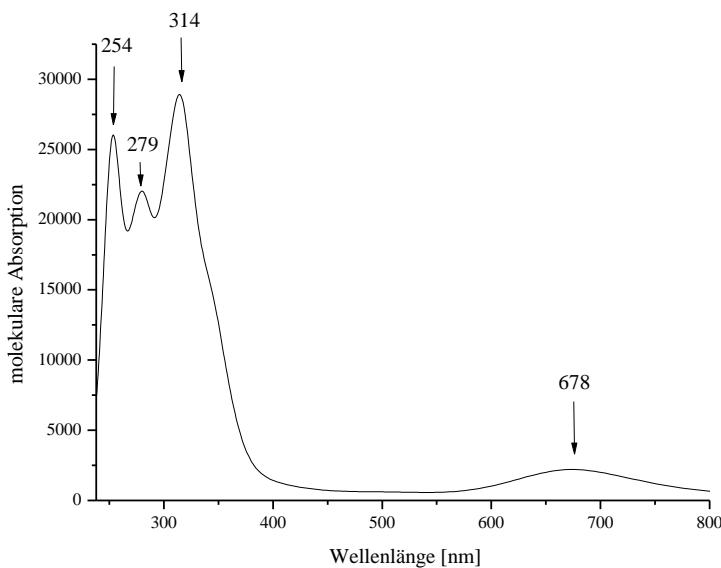


Abb. 3.79: Gerechnetes UV/Vis-Spektrum von **K9** (ohne Lösungsmittelleffekte).

Die UV/Vis-Messung von **K9** wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, der zweikernige Komplex lag dabei in Dichlormethan gelöst vor. Die Messungen wurden mit unterschiedlich konzentrierten Proben durchgeführt. Bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L konnte im sichtbaren Bereich eine Absorptionsbande bei 657 nm beobachtet werden (siehe Abb. 3.80).

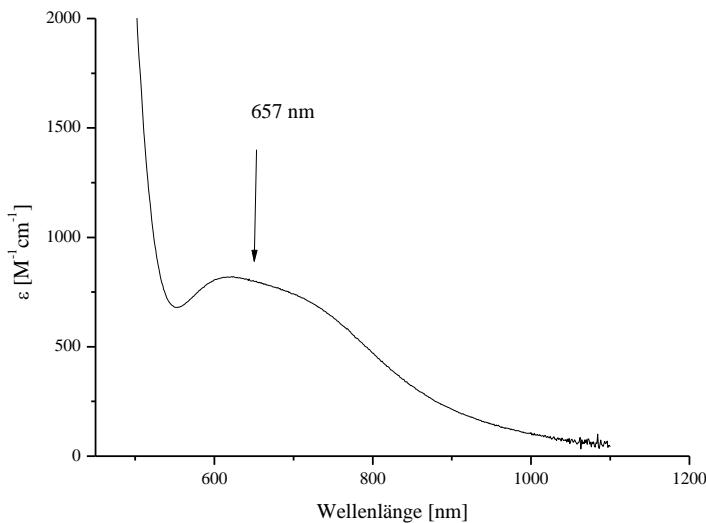


Abb.3.80: Absorptionsbande der $d \rightarrow d$ -Übergänge der Kupferatome von **K9** ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, in Dichlormethan).

Aufgrund des vergleichsweise kleinen molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 794 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ wird dieser Übergang den $d \rightarrow d$ -Übergängen der Kupferatomen zugeordnet. Diese Zuordnung wird durch das gerechnete UV/Vis-Spektrum, bei dem die $d \rightarrow d$ -Übergänge im Bereich von 670 nm lokalisiert werden konnten, unterstützt.

Die Absorptionsbande der $d \rightarrow d$ -Übergänge ist in den Spektren der weniger konzentrierten Proben nicht mehr zu sehen. Bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kann im sichtbaren Bereich ein Absorptionsmaximum bei 454 nm ($\epsilon = 3032 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) beobachtet werden. Ein weiteres Maximum wird bei 316 nm ($\epsilon = 21000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) beobachtet. Bei beiden Übergängen handelt es sich um LMCT-Übergänge. Das UV/Vis-Spektrum ist in Abb. 3.81 gezeigt.

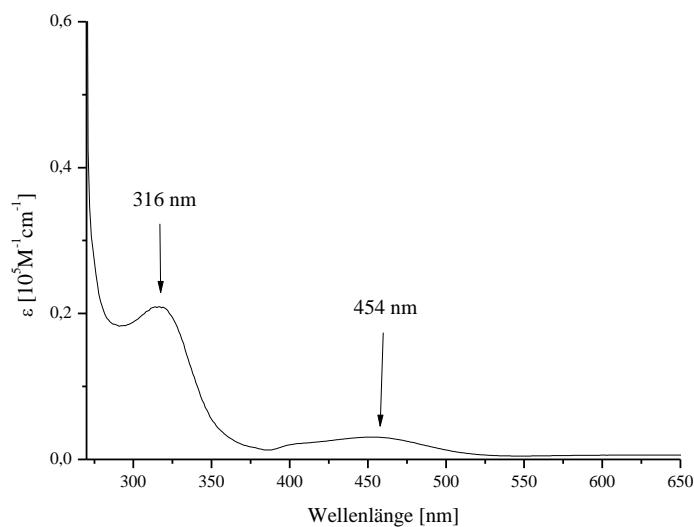


Abb. 3.81: UV/Vis-Spektrum von **K9** ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, in Dichlormethan).

Wird **K9** mit einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L vermessen, ist auch das Absorptionsmaximum im Bereich von 450 nm nicht mehr zu detektieren. Allerdings werden bei dieser Konzentration zwei Banden im nichtsichtbaren Bereich beobachtet, die beide wahrscheinlich LMCT-Übergängen zugeordnet werden können. Sie liegen bei 327 nm ($\epsilon = 17000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 260 nm ($58000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Das UV/Vis-Spektrum mit den Absorptionsbanden im nichtsichtbaren Bereich ist in Abbildung 3.82 gezeigt.

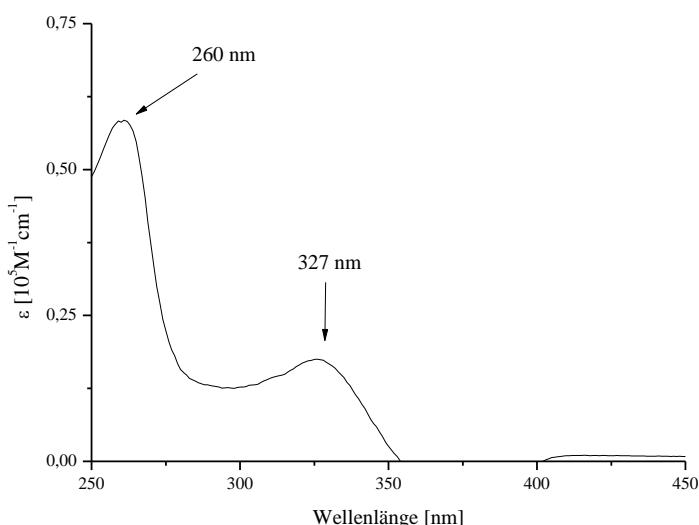


Abb. 3.82: UV/Vis-Spektrum von **K9** ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, in Dichlormethan).

Insgesamt stimmt das gerechnete UV/Vis-Spektrum gut mit den bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Spektren überein. Allerdings zeigt das gerechnete Spektrum im sichtbaren Bereich lediglich ein Absorptionsmaximum, während die gemessenen Spektren Banden im Bereich von 650 nm und 450 nm zeigten. Die Übereinstimmung im nichtsichtbaren Bereich des Spektrums ist jedoch hoch, die gerechneten Absorptionsbanden sind nur minimal zu kleineren Wellenlängen verschoben. Da bei dem gerechneten Spektrum Lösungsmittelleffekte nicht berücksichtigt wurden, kann die minimale Verschiebung der Banden möglicherweise durch Lösungsmittelleffekte begründet sein.

Um die Redoxeigenschaften der Verbindung **K9** zu charakterisieren, wurden CV-Messungen durchgeführt. Dazu wurde **K9** mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L in Dichlormethan bei Raumtemperatur und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s vermessen. Die folgenden Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ . **K9** zeigte zwei irreversible Reduktionsvorgänge bei -0.76 V und -1.28 V, die Cu(II) zuzuordnen sind. Das Cyclovoltammogramm von **K9** ist in Abb. 3.83 gezeigt.

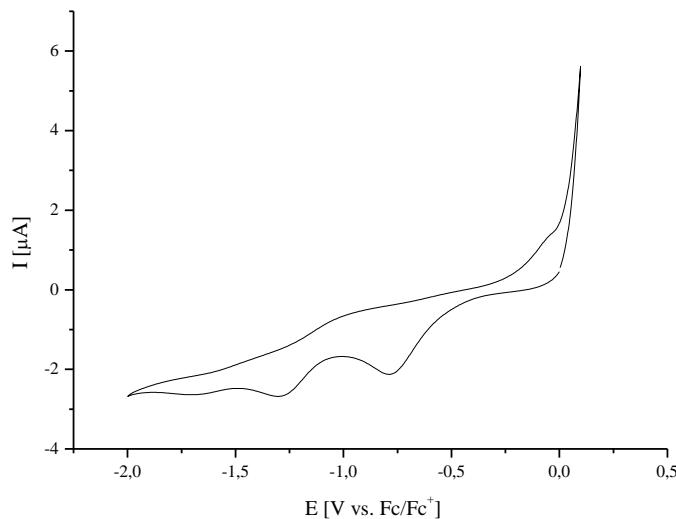


Abb. 3.83: Cyclovoltammogramm von **K9** in Dichlormethan.

Komplexe, in denen zwei Metallatome durch Sauerstoffdonorfunktionen, die würfelförmig angeordnet sind, koordiniert werden, sind in der Literatur häufig beschrieben. Wie in **K9** wird die quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung des Metalls durch verschiedene Liganden in apikaler Position vervollständigt. Durch die Möglichkeit zur Metall-Metall-Vierfach-Koordination wird eine derartige Koordination von d⁴-Ionen wie Cr(II) bevorzugt,

allerdings sind auch d^9 -Systeme wie Cu(II) in der Lage mit verschiedenen Carboxylatliganden derartige Käfigstrukturen zu bilden. Eine Recherche in der CCSD zeigte 633 Einträge für ähnlich gebaute Kupferkomplexe.

Ein Vergleich der Molekülstruktur von $[Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$ ^[226] und **K9** zeigt, dass die Metallionen und die würfelförmige Anordnung der Sauerstoffe nahezu deckungsgleich sind, obwohl der Carboxylatligand von **K9** deutlich komplizierter aufgebaut ist als die Acetatfunktionen im isostrukturellen Chromdimer. In Abbildung 3.84 sind beide Strukturen gezeigt.

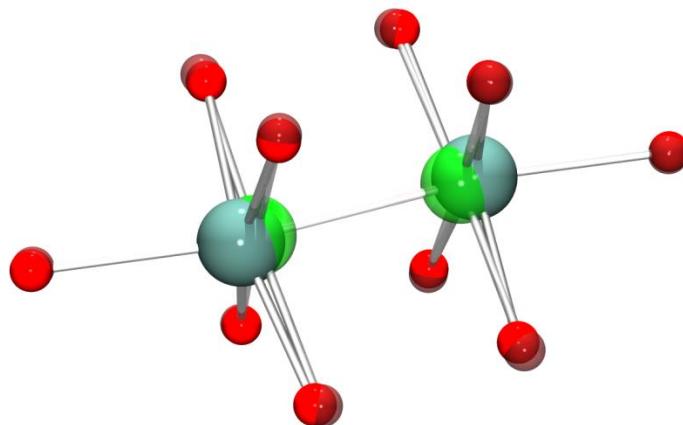


Abb. 3.84: Vergleich der Strukturen von **K9** und $[Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$ ^[226], Cr ist hellgrün und die Cr-koordinierenden O-Donor sind transparent dargestellt.

Der Cr-Cr-Abstand ist durch die Vierfachbindung deutlich (2.362 Å)^[226] gegenüber dem Cu-Cu-Abstand von **K9** verkürzt. Auffällig ist, dass diese Verkürzung durch eine Verlängerung der axialen Cu-O-Bindungen kompensiert wird und so die Sauerstoffatome der axialen Liganden (H_2O und DMF) ebenfalls deckungsgleich sind.

Erstmals beschrieben wurde die kubanartige Käfigstruktur von dimeren Cu(II)-Komplexen mit Sauerstoff-Donorliganden 1953 von *van Niekerk* und *Schoening*^[227] für Kupferacetat * 2 H_2O (siehe Abb. 3.85). Allerdings wurde hier eine Cu-Cu-Bindung postuliert, sodass für jedes Cu(II) eine oktaedrische Koordinationsgeometrie angenommen wurde. Der Cu-Cu-Abstand wurde zu 2.64 Å bestimmt^[227] und ist damit nahezu identisch mit dem Abstand in **K9**.

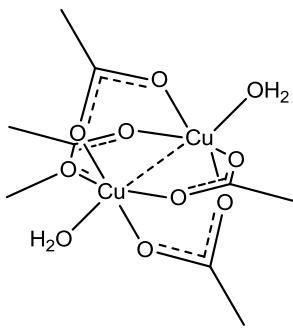


Abb. 3.85: Kubanartige Käfigstruktur des Cu(II)-Acetats^[227].

Weitere dimere Cu(II)-Komplexe wurden mit verschiedenen Carboxylat-Liganden und unterschiedlichen Donorfunktionen in apikaler Position beschrieben. Jennifer *et al.*^[228] beschrieben 2013 die Struktur von zwei Cu(II)-Komplexen mit ähnlicher Struktur. Der Sauerstoffwürfel wird durch die Carboxylate von 5-Chlorothiophen-2-carboxylat aufgebaut, zusätzlich koordiniert jedes Kupferatom ein Molekül DMF bzw. DMSO in apikaler Position. Daraus resultiert eine quadratisch-planare Koordination der Kupferatome. Der Cu-Cu-Abstand beträgt 2.653 Å bzw. 2.681 Å, die mittlere Cu-O^{Carboxylat}-Bindungslänge beträgt 1.955(3) Å bzw. 1.958(2) Å^[228].

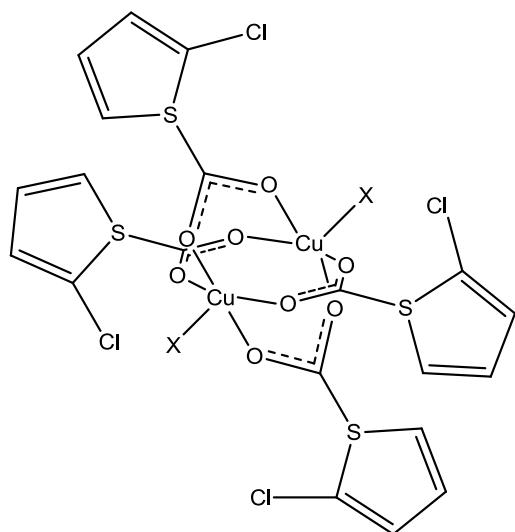


Abb. 3.86: Dimerer Cu(II)-Komplex mit 5-Chlorothiophen-2-carboxylat und DMF bzw. DMSO als Liganden^[228].

Zeng *et al.*^[229] synthetisierten einen dimeren Cu(II)-Komplex mit der deprotonierten 2-(Methoxycarbonyl)benzoësäure als Liganden. In apikaler Position koordiniert ein Cu-Atom

DMF, während die zweite apikale Position durch Methanol besetzt wird. Der Bindungsabstand zwischen Cu und den Sauerstoffen des Carboxylat-Liganden liegen im Bereich von 1.944(2) bis 1.978(2) Å. Die Bindungen zu den Lösungsmittelmolekülen sind mit 2.132(2) Å (DMF) und 2.150(2) Å (Methanol) auch hier etwas länger^[229].

In axialer Position können die durch Sauerstoffkubane koordinierten Cu(II)-Dimere nicht nur Lösungsmittelmoleküle mit Sauerstoff-Donorfunktionen wie DMF, DMSO, Methanol, Ethanol oder Aceton binden. Auch die Koordination von Liganden mit Stickstoff-Donorfunktionen wie 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (Dabco) und 2-Aminopyrimidin ist möglich. Durch Wasserstoffbrückenbindungen über die axial koordinierten Liganden Dabco^[230] oder 2-Aminopyrimidin kommt es zur Bildung von eindimensional verknüpften Kettenstrukturen der Cu(II)-Komplexe^[231].

Insgesamt kann **K9** als ein weiteres Beispiel für einen dimeren Cu(II)-Komplex, in dem die Kupferatome durch einen Würfel aus den Carboxylatsauerstoffen käfigartig koordiniert werden und die Kupferatome aus der Fläche des Würfels herausragen, beschrieben werden. Die Bindungsabstände zu den Carboxylat-Sauerstoffen und den Lösungsmittelmolekülen sowie der Cu-Cu-Abstand sind mit literaturbekannten Systemen vergleichbar.

Neben Kupfer sind auch andere Metalle in der Lage, mit Carboxylat-Liganden zu ähnlich aufgebauten Koordinationsverbindungen mit und ohne Metall-Metall-Bindung zu reagieren. So beschrieben Lippard *et al.*^[232] dimere, analog aufgebaute Eisen(II)-Komplexe mit 9-Triptycencarboxylat (Abb. 3.87, links) und verschiedenen axialen Liganden wie Pyridin, Tetrahydrofuran und Imidazol-Derivaten wie 1-Methylimidazol oder 2-Isopropylimidazol. Der Fe-Fe-Abstand konnte dabei in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch des axial koordinierten Liganden auf bis zu 3 Å erhöht werden, ohne dass die Käfigstruktur zerstört wurde^[232].

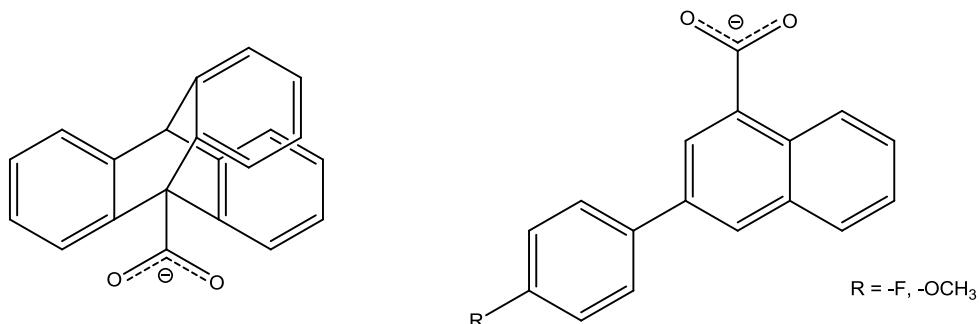


Abb. 3.87: links :9-Triptycen-Carboxylat als Ligand für dimere Fe(II)-Komplexe^[232], rechts: Carboxylate von 2-Phenylquinolin-Derivaten als Ligand für dimere Cd(II)-Komplexe^[233].

Lei et al.^[233] beschrieben 2014 Cadmium(II)-Komplexe mit verschiedenen zum jeweiligen Carboxylat deprotonierten Derivaten von 2-Phenylquinolinen (Abb. 3.87, rechts). Während die Mehrzahl der literaturbekannten carboxylatverbrückten Dimere die Koordinationszahl fünf haben, kommt es bei dem Cd(II)-Derivat durch die Koordination von zwei Molekülen Methanol pro Cadmium-Atom zu einer pseudooktaedrischen Geometrie mit der Koordinationszahl sechs. Während der Cd-Cd Abstand in dieser Verbindung mit 3.452 Å vergleichsweise groß ist^[233], gelang *Cherkashina et al.*^[234] die Synthese eines neutralen Pt(III)-Pt(III)-Komplexes mit ähnlichem Aufbau und einem kurzen Metall-Metall-Abstand von 2.406(6) Å. In axialer Position koordiniert Pt(III) MeSO₃⁻^[234]. Der Tetrabenoat-Komplex des Wolframs verfügt über einen W-W-Bindungsabstand von nur 2.196(1) Å, die W-O^{Carboxylat}-Bindungen sind mit einer mittleren Länge von 2.077 Å^[235] etwas länger als in den analogen Cu(II)-Komplexen. Der Komplex ist in Abb. 3.88 gezeigt. Weitere Komplexe, in denen zwei Metallatome durch würfelartig angeordnete Sauerstoffdonorfunktionen von Carboxylatderivaten koordiniert werden und verschiedene axiale Liganden sowie Metall-Metall-Bindungen die oktaedrisch Koordinationsumgebung der zentralen Metallatome komplettieren, wurden unter anderem auch für Chrom^[236] und Ruthenium^[237] beschrieben.

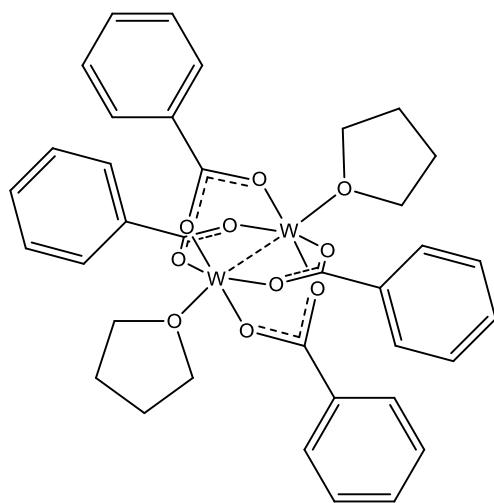


Abb. 3.88: Schaufelradartiger W-W-Komplex mit Benzoat als verbrückender Carboxylat-Ligand^[235].

Die Cu-Cu-Wechselwirkungen in den oben beschriebenen Käfigstrukturen sind, obwohl derartige Strukturen schon lange bekannt sind, noch immer ein aktuelles Forschungsthema. Aufgrund des vergleichsweise kurzen Cu-Cu-Abstands wurden zunächst schwache σ- oder δ-Wechselwirkungen zwischen den Kupferatomen angenommen. Auch wurde der Einfluss des axialen Liganden auf den Cu-Cu-Abstand diskutiert. *Manohar et. al.*^[238] untersuchten 1983

eine Serie von Kupferacetat-Derivaten mit verschiedenen axialen N- und O-Donorliganden. Dabei zeigte sich, dass stärkere axiale Liganden wie DMF den Cu-Cu-Abstand vergrößern, woraus eine σ -Bindung zwischen den Kupferatomen postuliert wurde^[238]. Neuere theoretische Untersuchungen an verschiedenen Derivaten mit Kupfer(II)-Acetat-Struktur konnten zeigen, dass der direkte Austausch zwischen den Kupferatomen vernachlässigt werden kann. Es scheint keine δ -Bindung zwischen den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen, in denen sich jeweils ein ungepaartes Elektron befindet, zu geben. Stattdessen wird hier die Dominanz einer Superaustausch-Wechselwirkung angenommen^[239]. Allerdings zeigten Forni *et. al.* 2012 durch die Bestimmung der Delokalisation, dass es möglicherweise doch direkte Cu-Cu-Wechselwirkungen gibt^[240].

3.6.11 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ (**K10**)

K10 wird durch die Umsetzung von CoCl_2 und **L1** im Verhältnis 1:1.1 in Tetrahydrofuran dargestellt. **K10** fällt aus der blauen Reaktionslösung durch die Gasphasendiffusion von Diethylether nach fünf Tagen in Form von dunkelblauen Kristallen aus, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten. Die Ausbeute betrug 76 %.

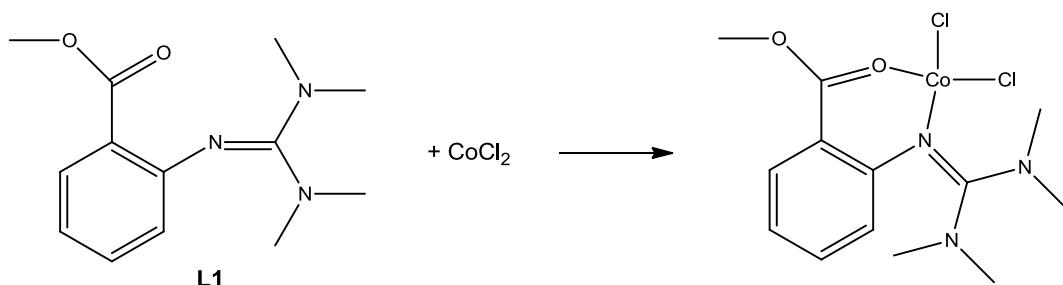


Abb. 3.89: Darstellung von **K10**.

Das Cobaltatom in **K10** liegt in der Oxidationsstufe +2 vor und wird von vier Liganden umgeben. Neben zwei Chlorliganden wird Co(II) von der Stickstoff-Donorfunktion und der Carbonylfunktion des Liganden **L1** koordiniert. Das Cobaltatom in **K10** ist verzerrt-tetraedrisch koordiniert. Im Gegensatz zu den Kupferkomplexen **K1** und **K2**, bei denen **L1**

nur über den Imin-Stickstoff an das Metall gebunden wird, koordiniert **L1** hier als Chelatligand über beide Donorfunktionen.

K10 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Jede Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten der Verbindung. Es wurden folgende Zellparameter bestimmt: $a = 28.387(2)$, $b = 9.044(1)$, $c = 14.620(1)$ Å und $\beta = 115.59(1)^\circ$. Die Verfeinerungszyklen konvergieren zu $R_1 = 0.0326$ und $wR_2 = 0.0763$.

Die Co-N^{Imin}-Bindung ist mit 1.980(2) Å kürzer als die Bindung zwischen Cobalt und dem Carbonylsauerstoff. Der mittlere Cu-Cl-Bindungsabstand beträgt 2.233 Å. Tabelle 3.20 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **K10**. Eine Übersicht über die Bindungswinkel der Aminstickstoffe N(2) und N(3) befindet sich im Anhang (Tab. A14).

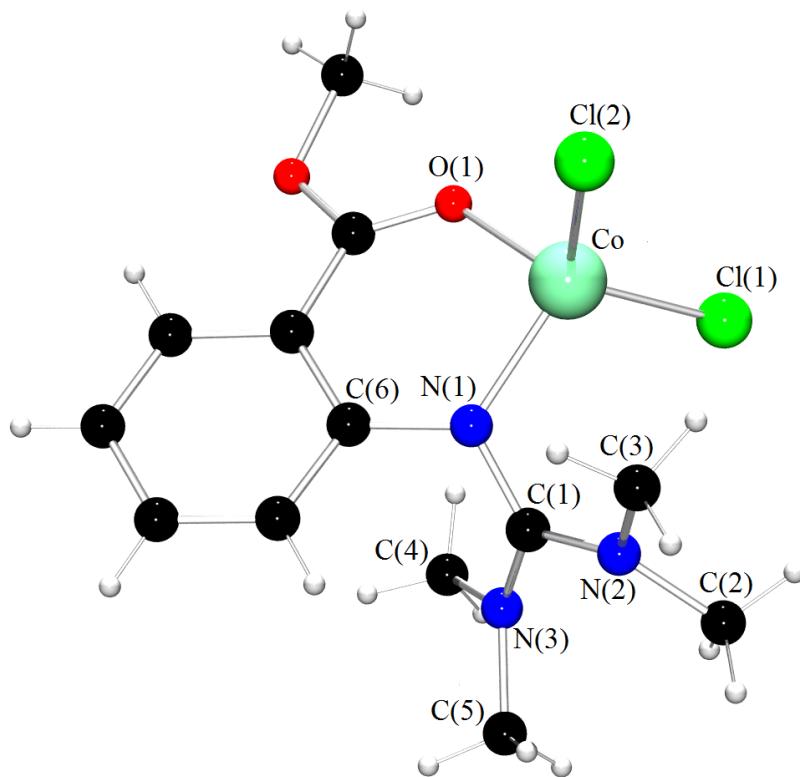


Abb. 3.90: Molekülstruktur von **K10** im Kristall.

Tab. 3.20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **K10**.

Bindungslängen [Å]			
Co-N(1)	1.980(2)	C(1)-N(1)	1.349(2)
Co-O(2)	2.005(1)	C(1)-N(2)	1.345(2)
Co-Cl(1)	2.240(6)	C(1)-N(3)	1.341(2)
Co-Cl(2)	2.226(6)		
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Co-O(1)	91.53(6)	N(1)-C(1)-N(2)	119.20(2)
N(1)-Co-Cl(1)	107.08(5)	N(1)-C(1)-N(3)	122.63(2)
N(1)-Co-Cl(2)	119.81(5)	N(2)-C(1)-N(3)	118.13(2)
O(1)-Co-Cl(1)	107.80(5)	C(1)-N(1)-C(6)	118.34(2)
O(1)-Co-Cl(2)	106.56(4)	C(1)-N(1)-Co	118.11(1)
Cl(1)-Co-Cl(2)	119.73(2)	C(6)-N(1)-Co	122.64(1)
N(2)-C(1)-N(3)	118.13(2)	C(4)-N(3)-C(5)	114.67(2)

Die Bindungslängen zwischen dem zentralen Guanidin-Kohlenstoffatom C(1) und dem Imin-Stickstoff N(1) unterscheidet sich kaum von der Länge der Bindungen zwischen C(1) und den beiden Amin-Funktionen N(2) und N(3). Dabei fällt auf, dass die C-N^{Imin}-Bindung etwas länger ist als die C-N^{Amin}-Bindungen. Damit kann keine der Bindungen als Doppelbindung beschrieben werden. Der Strukturparameter ρ als Maß für die Delokalisierung der π -Elektronen innerhalb der CN₃-Einheit ergibt sich zu 1.004, woraus eine ideale Delokalisierung resultiert^[194].

Die Winkelsumme am zentralen Guanidin-Kohlenstoff ergibt sich zu 360.0°, sodass hier von einer planaren Anordnung ausgegangen werden muss. Die Winkel zeigen nur kleine Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel.

Der Imin-Stickstoff ist mit einer Winkelsumme von 359.1° ebenfalls nahezu ideal planar. Die Winkelsummen der Amin-Funktionen betragen 358.4° und 358.7°. Auch hier kann von einer nahezu planaren Anordnung ausgegangen werden. Auch in **K10** sind damit alle Stickstoffatome sp²-hybridisiert. Allerdings zeigen auch hier alle Bindungswinkel Abweichungen vom idealtypischen Bindungswinkel.

Ein Vergleich der IR-Spektren von **K10** und des freien Liganden zeigt erwartungsgemäß ein deutlich komplizierteres Aufspaltungsmuster für die Koordinationsverbindung. Auch hier

kommt es durch die Koordination des Iminstickstoffs zu einer Verschiebung der C=N-Valenzschwingung als Folge der Bindungsschwächung durch die Koordination des Metalls.

Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindung wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, dabei lag **K10** in Tetrahydrofuran gelöst vor. Bei einer Konzentration von $c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L kann ein sehr kleines Absorptionsmaximum bei 554 nm beobachtet werden, schon bei einer weiteren Verdünnung um den Faktor zehn ist in diesem Wellenlängenbereich kein Absorptionsmaximum detektierbar. Es ergibt sich ein relativ kleiner molarer Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 2561 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Im sichtbaren Bereich zeigte der Komplex ein Absorptionsmaximum bei 692 nm, diese Bande war allerdings in stärker verdünnten Proben ebenfalls nicht mehr zu erkennen. Bei einer Konzentration von $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L errechnet sich der molare Extinktionskoeffizient zu $\epsilon = 4200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bei beiden Übergängen im sichtbaren Bereich handelt es sich wahrscheinlich um N(σ) \rightarrow Co(II)-LMCT-Übergänge, die molaren Extinktionskoeffizienten sind für d \rightarrow d-Übergänge des Cobalts zu groß.

Bei kleineren Wellenlängen außerhalb des sichtbaren Bereichs konnten drei weitere Absorptionsmaxima gemessen werden. Bei 327 nm wurde ein Maximum gemessen, bei einer Probenkonzentration von $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L ergibt sich der molare Extinktionskoeffizient zu $\epsilon = 0.44 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bei 277 nm ($\epsilon = 1.23 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) wurde eine Schulter vermessen, ein weiteres Maximum liegt bei 223 nm ($\epsilon = 4.08 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Während es sich bei den ersten beiden Übergängen um N(σ) \rightarrow Co(II)-LMCT-Übergänge handeln könnte, ist der dritte Übergang möglicherweise ein $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang innerhalb der C=N-Doppelbindung des Liganden. Das UV/Vis-Spektrum ist in Abb. 3.91 gezeigt.

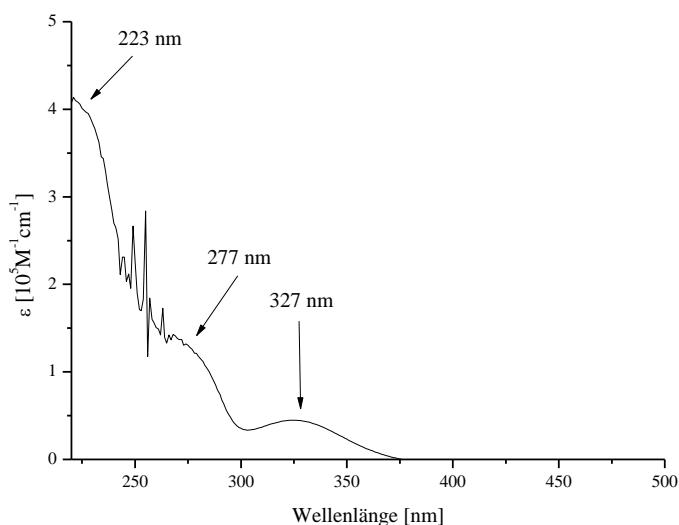


Abb. 3.91: UV/Vis-Spektrum von **K10** ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$, in Tetrahydrofuran).

Die elektrochemischen Eigenschaften von **K10** wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht. Dazu wurde der Komplex mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen. Die gemessenen Potentiale beziehen sich auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ . Die Cyclovoltammogramme zeigen einige irreversible Oxidations- und Reduktionsprozesse. Allerdings können diese Vorgänge nicht mit Co(II) assoziiert werden. Sehr wahrscheinlich werden die Chloridionen oxidiert und reduziert, obwohl die gemessenen Potentiale für Redoxprozesse an Chloridionen ungewöhnlich hoch sind. Die irreversiblen Oxidationen finden bei folgenden Potentialen statt: 0.48 V und 1.19 V . Beide Oxidationspeaks sind relativ gering ausgeprägt. Eine irreversible Reduktion kann bei -1.57 V beobachtet werden. Die Abbildung 3.92 zeigt das Cyclovoltammogramm von **K10**.

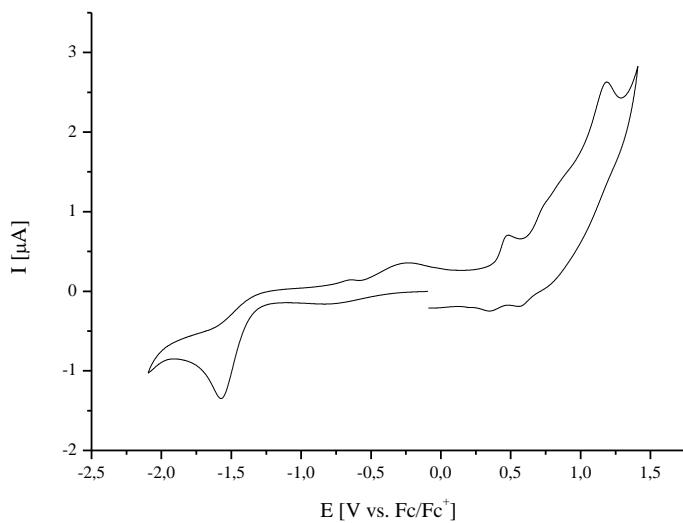


Abb. 3.92: Cyclovoltammogramm von **K10** in Acetonitril.

Während der Ligand TMGasme mit Cu(I) nur über die Imin-Funktion koordiniert, ist mit Co(II) eine Koordination über beide Donorfunktionen möglich. Auch hier bietet sich der Vergleich mit dem einkernigen Komplex $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ an (siehe Abb. 3.16, Kap. 3.6.1). In beiden Komplexen ist das zentrale Metallion zweiseitig und wird von einem Molekül TMGasme über die Stickstoff- und die Sauerstoffdonorfunktion koordiniert. Die Metall-N^{Imin}-Abstände unterscheiden sich allerdings erwartungsgemäß auf Grund des kleineren Ionenradius von Co(II). Die Co-N^{Imin}-Bindung ist mit 1.980(1) Å kürzer als die vergleichbare Bindung im Eisenkomplex (2.053(3) Å). Auch die Bindung zum Carbonyl-Sauerstoffatom ist in dem Cobalt-Komplex mit 2.005(1) Å verkürzt gegenüber der Carbonyl-Eisen-Bindung (2.067(3) Å) des einkernigen Komplex $[\text{Fe}(\text{TMGasme})\text{Cl}_2]$ ^[188]. Trotz der kürzeren Metall-Ligand-Bindungen im Cobaltkomplex zeigen die Komplexe große strukturelle Ähnlichkeiten, da sich die Zellparameter jedoch unterscheiden, sind die Verbindungen nicht isostrukturell.

In der Literatur sind einige Co(II)-Komplexe mit chelatisierenden N,O-Donorliganden bekannt. Ein Beispiel ist der von Radhakrishnan *et al.*^[241] veröffentlichte Co(II)-Komplex mit dem neutralen Schiff'schen-Base-Liganden 4-(1-H-1,3-benzimidazol-2-yl)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3-H-pyrazol-3-on (Opdac). $[\text{Co}(\text{Opdac})\text{Cl}_2]$ mit dem tetraedrisch umgebenen Cobaltatom ist in Abbildung 3.93 gezeigt. Die Koordination erfolgt über die

Iminfunktion des Imidazolrests und über die freien Elektronenpaare des Pyrazolon-Sauerstoffs^[241].

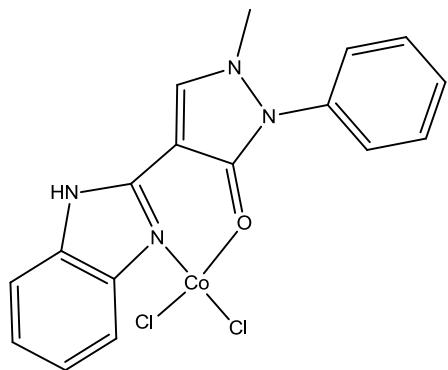


Abb. 3.93: $[\text{Co}(\text{II})(\text{Opdac})\text{Cl}_2]$ ^[241]

Durch die Koordination von zwei Chlor- oder Bromliganden wird ein neutraler Komplex erhalten. Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt, dass die Co-N- und Co-O-Bindungsabstände in **K10** zwar in der gleichen Größenordnung liegen, aber insgesamt länger sind. Tabelle 3.21 zeigt einen Vergleich ausgewählter Bindungslängen von **K10** und $[\text{Co}(\text{Opdac})\text{Cl}_2]$.

Tab. 3.21: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von **K10** und $[\text{Co}(\text{II})(\text{Opdac})\text{Cl}_2]$ (gemittelt).

	K10 [\AA]	$[\text{Co}(\text{Opdac})\text{Cl}_2]$ ^[241] [\AA]
Co-N	1.980(1)	1.997(3)
Co-O	2.005(1)	1.967(2)
Co-Cl (gemittelt)	2.233	2.227

In beiden Verbindungen ist das zentrale Cobaltatom verzerrt-tetraedrisch von vier Liganden umgeben.

Weitere Cobaltkomplexe mit chelatisierenden O,N-Donorliganden wurden von *Costisor et al.*^[242] und *Sarkar et al.*^[243] beschrieben. Beide Koordinationsverbindungen sind in Abb. 3.94 gezeigt.

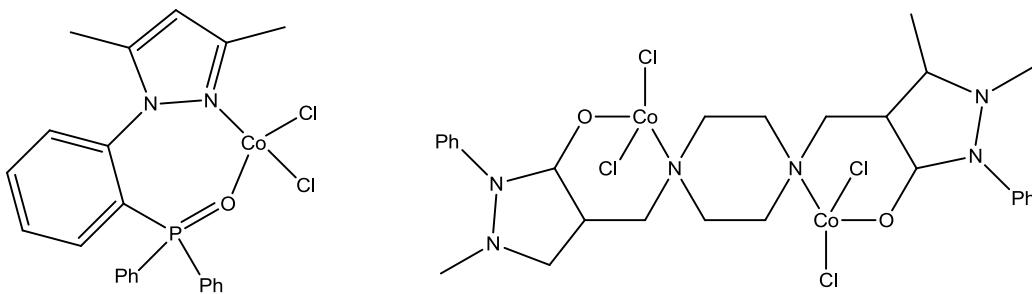


Abb. 3.94: links: Co(II)-Komplex von Sarkar et al.^[243], rechts: Co(II)-Komplex von Costisor et al.^[242].

Bei dem zweikernigen Komplex von Costisor et al.^[242] erfolgt die Koordination von Co(II) durch den Piperazin-Stickstoff und die Carbonyl-Sauerstofffunktion des neutralen, vierzähnigen Antipyrin-Liganden N,N'-bis(4-antipyrylmethyl)-piperazin (BAMP). Durch die Koordination von zwei Chlorliganden resultiert eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie für beide Cobaltatome^[242]. Auch hier liegen die Bindungsabstände in der gleichen Größenordnung wie die Bindungslängen des Komplexes **K10**.

Das zentrale Cobaltatom in dem einkernigen Komplex von Sarkar et al.^[243] wird durch eine Pyrazolfunktion und ein oxidiertes Phosphoran koordiniert, dabei entsteht ein siebengliedriger Chelatring. Auch hier resultiert aus der Koordination von zwei Chlorliganden ein neutraler Komplex mit einer verzerrt-tetraedrischen Koordinationsgeometrie des Cobaltatoms^[243]. Die Bindungsabstände sind verglichen mit den Abständen in **K10** auch in dieser Verbindung etwas kürzer.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, verschiedene neue Liganden mit N₂S₂-Donorsätzen, einem möglichen Donorsatz der Cu(II)-Koordination durch Prion-Proteine darzustellen und zu charakterisieren. Die neuen Liganden eignen sich insbesondere zur Darstellung einkerniger Kupferkomplexe, ein Koordinationsmuster, das sich auch bei den Prion-Proteinen zeigt. Allerdings ist es bisher nur gelungen Cu(I)-Komplexe mit den N₂S₂-Donorliganden darzustellen, während die Kupferbindungszentren der Prion-Proteine Cu(II) mit hohen Affinitäten koordinieren. Der Komplex **K7[BPh₄]** zeigte interessante elektrochemische Eigenschaften, welche auch die Koordination von Cu(II) durch den N₂S₂-Donorsatz des Liganden **L4** möglich erscheinen lassen. Damit eignet sich dieses Komplexsalz möglicherweise als Vorstufe bei der Entwicklung einer Modellverbindung für die Kupferbindungszentren außerhalb der OCT-Region. Die Monoguanidinliganden reagierten bevorzugt mit Cu(I)halogeniden oder CuSCN zu stabilen, einkernigen Komplexen. Obwohl

die Liganden neben den Guanidinfunktionen über zusätzliche Stickstoff- oder Sauerstoffdonorfunktionen verfügen und so ideale Voraussetzungen für die Synthese von Modellkomplexen für die unterschiedlichen Kupferkoordinationsmodi zeigen, eignen sich die im Rahmen dieser Arbeit darstellten Koordinationsverbindungen noch nicht als Modellkomplexe. Wäre es möglich, die koordinierten Halogene bzw. die Thiocyanatliganden durch weitere Stickstoff- oder Sauerstoffdonorfunktionen zu substituieren, könnten auch diese Komplexe, insbesondere die einkernigen Verbindungen, vielversprechende Zwischenschritte bei der Synthese von Modellverbindungen für die Kupferbindungszentren des Prion-Proteins sein. Auch eine elektrochemische Charakterisierung mittels CV wäre mit Komplexen ohne Thiocyanat- bzw. Halogenliganden möglich. Da Prion-Proteine nicht nur Cu(II), sondern auch andere zweiwertige Metallionen koordinieren können, könnte auch der Cobaltkomplex **K10** ein interessanter Ausgangspunkt bei der Entwicklung von Modellverbindungen sein.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die synthetischen Arbeiten beinhalteten die Entwicklung neuartiger Ligandensysteme und die Resynthese literaturbekannter Systeme. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit der natürlich vorkommenden und im Prion-Protein an der Kupferkoordination beteiligten Aminosäure Histidin wurden Guanidine als geeignete Liganden für die Entwicklung von Modellkomplexen zur Modellierung der Kupferbindungszentren des Prion-Proteins gewählt.

Zunächst wurden die Liganden **L1**, **L2** und **L3** resynthetisiert^[188]. Mit diesen Liganden konnten bereits Eisenkomplexe dargestellt werden, ihre Koordinationseigenschaften in Bezug auf Kupfer waren aber noch nicht beschrieben. Der Monoguanidinligand **L1** verfügt neben der Imin-Stickstoffdonorfunktion über eine Carbonylfunktion, die als Sauerstoffdonorfunktion reagieren kann. Die Liganden **L2** und **L3** unterscheiden sich nur durch die Substituenten im Bereich des Guanidinrests. Neben dem Imin-Stickstoff verfügen diese Liganden über einen Pyrimidinrest, der als zusätzlicher N-Donor fungieren kann. Auch der Bisguanidinligand **L4**^[187] war bereits im Arbeitskreis beschrieben, allerdings konnten bisher keine Koordinationsverbindungen mit dem Liganden dargestellt werden. Neben zwei Guanidinfunktionalitäten kann diese Verbindung über zwei Thioether-Gruppen koordinieren.

Die Liganden **L5**, **L6** und **L7** sind neue Bisguanidine mit zusätzlichen Thioetherfunktionen. **L5** und **L6** unterscheiden sich durch die Substituenten der Guanidinfunktionalitäten. In ihrem Aufbau ähneln sie dem Liganden **L4**, allerdings sind die Schwefeldonorfunktionen in diesen Liganden durch einen C₂-Spacer getrennt. **L7** ist ein rein aliphatisches System. Im Rahmen dieser Arbeit ist es allerdings nicht gelungen, Kupferkomplexe mit **L6** und **L7** zu erhalten. Bei **L8** handelt es sich um einen neuen Carboxylatligand.

Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und resynthetisierten Liganden ist in Abb. 4.1 gezeigt.

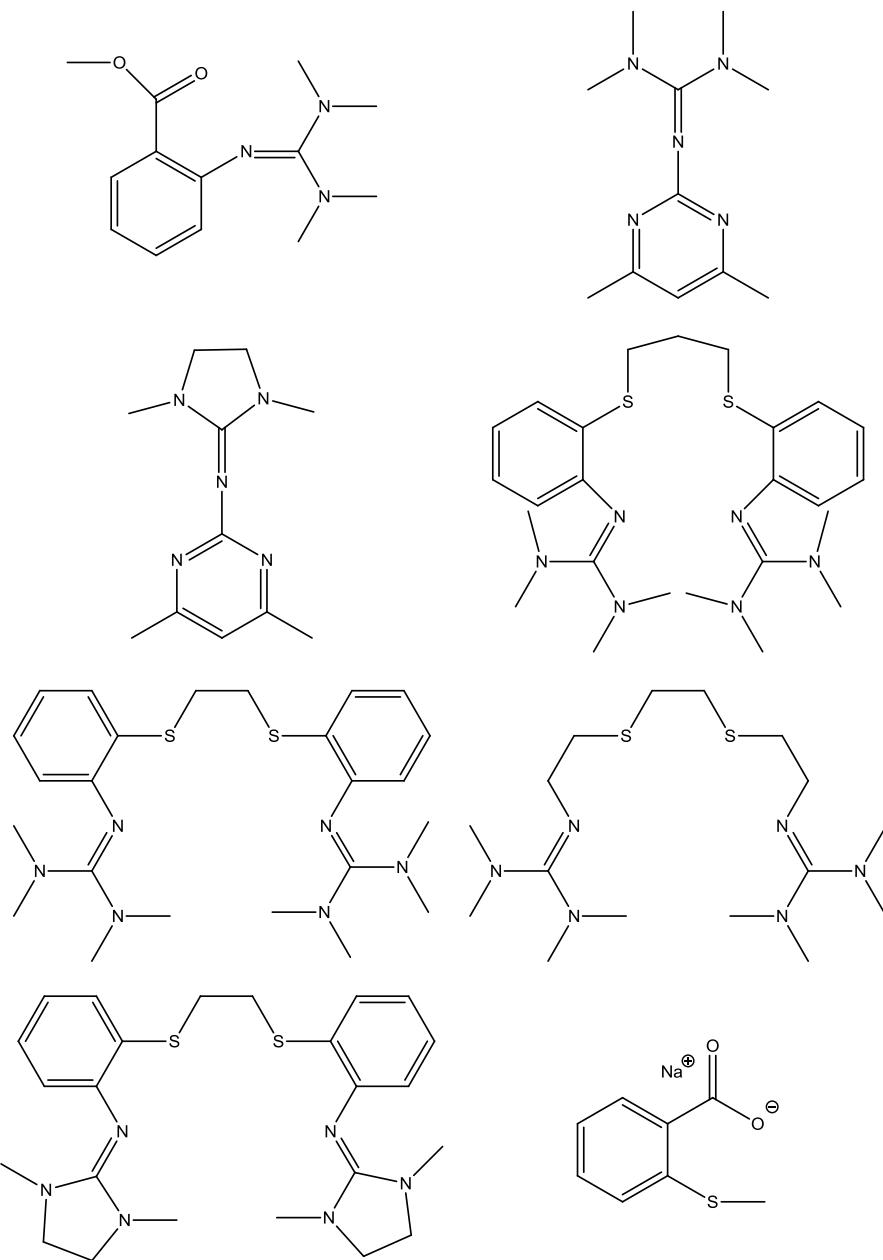


Abb. 4.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden.

Die Guanidin- und Bisguanidinliganden wurden mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert. Anschließend wurden die Liganden mit verschiedenen Cu(I)- und Cu(II)-Salzen unter Schutzgasatmosphäre zur Reaktion gebracht. Dabei konnten sieben neutrale Komplexe sowie zwei Komplexkationen mit unterschiedlichen Gegenionen, die für die Charakterisierung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, dargestellt werden. Zusätzlich konnte ein einkerniger Co(II)-Komplex dargestellt und charakterisiert werden. Die Koordinationsverbindungen wurden nicht nur röntgenkristallographisch charakterisiert, sondern auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie, der Elementaranalyse und der

Massenspektrometrie. Das Absorptionsverhalten der Koordinationsverbindungen wurde durch UV/Vis-spektroskopische Messungen untersucht. Die elektrochemischen Eigenschaften konnten durch Cyclovoltammetrie-Messungen genauer beschrieben werden. Außerdem wurde die elektronische Struktur einiger Verbindungen mit DFT-Rechnungen auf Basis der Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht.

K1 ist ein einkerniger Komplex, bei dem der Ligand **L1** ausschließlich über die Iminfunktion des Guanidins koordiniert. Es resultiert eine quasilineare Koordination des Kupferatoms, eine in der Literatur selten beschriebene Koordinationsgeometrie für Cu(I)-Komplexe.

Die Umsetzung von **L1** mit CuSCN lieferte das eindimensional-endlose Koordinationspolymer **K2**, bei dem die Kupferatome durch die Guanidinfunktion von **L1**, sowie einem Stickstoff von einem Thiocyanatanion und dem Schwefelatom eines weiteren Thiocyanatanions dreifach koordiniert ist. Auch hier ist die Carbonylfunktion des Liganden nicht an der Koordination beteiligt. Koordinationspolymere mit trigonal-planar koordinierten Kupferatomen sind in der Literatur bisher nur selten beschrieben.

Das Kupferatom in **K3** ist ebenfalls dreifach koordiniert, allerdings sind hier nur Stickstoffdonorfunktionen an der Koordination beteiligt. Cu(I) ist von zwei Pyrimidinfunktionen von **L2**, sowie dem Stickstoffatom des Thiocyanats trigonal-planar umgeben. Die Guanidinfunktion von **L2** ist nicht an der Kupferbindung beteiligt.

Die Kupferatome in der zweikernigen Verbindung **K4** sind trigonal-planar koordiniert. Dabei ist jedes Cu(I) von einer Stickstofffunktion und einer Schwefelfunktion der beiden verbrückenden Thiocyanatgruppen umgeben. Die Koordinationsebene wird durch die Bindung einer Pyrimidinfunktion des Liganden **L3** vervollständigt. Auch hier erfolgt keine Bindung des Liganden über die Guanidinfunktion.

K5 ist ein nahezu ideal quadratische-planarer, einkerniger Cu(II)-Komplex, bei dem das Kupferatom von zwei Stickstoffdonorliganden sowie zwei Chloratomen gebunden wird. Es werden die Pyrimidinfunktionen von zwei Molekülen **L3** koordiniert, auch in diesem Komplex kann keine Bindung über die Guanidinreste beobachtet werden. Die Komplexe **K1** bis **K5** sind in Abb. 4.2 gezeigt.

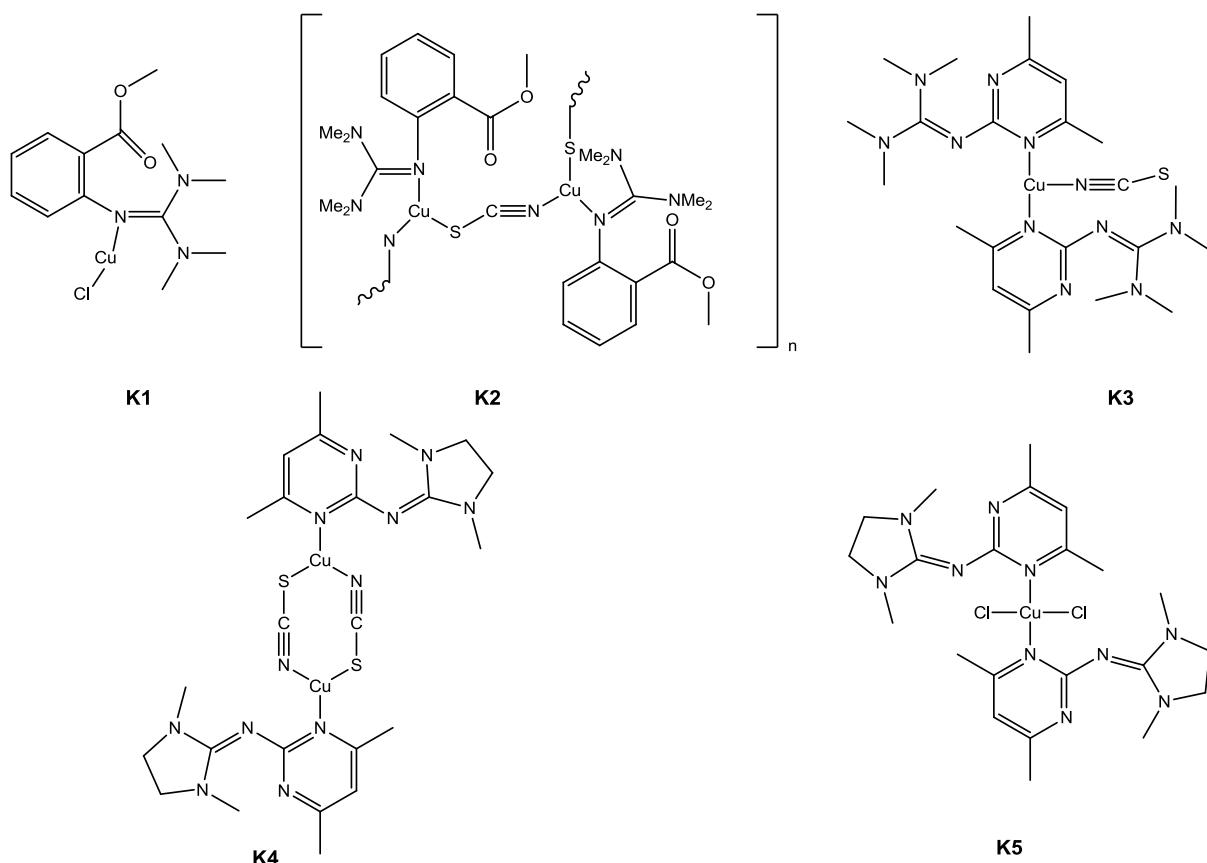


Abb. 4.2: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexe mit Monoguanidinliganden.

Der zweikernige Cu(I)-Komplex **K6** mit dem verbrückenden N_2S_2 -Donorsatz des Liganden **L4** ist durch zwei zusätzliche Iodliganden verbrückt. Die Kupferatome in dieser Verbindung sind verzerrt-tetraedrisch umgeben. In der Literatur wurde bisher noch kein Cu(I)-Dimer mit einem verbrückenden N_2S_2 -Donorliganden mit C_3 -Spacer zwischen den Schwefeldonorfunktionen beschrieben. Auffällig ist bei dieser Verbindung die nahezu lineare N-Cu-Cu-N-Anordnung.

K7[BPh₄] zeigt, dass der Ligand **L4** auch zu einkernigen Komplexkationen reagieren kann. Cu(I) wird durch den N_2S_2 -Donorsatz des Liganden verzerrt-tetraedrisch gebunden, Tetraphenylborat fungiert als Gegenion. Die Oxidationsstufe und die Koordinationsumgebung des Kupferatoms in **K7** wurden durch XAS-Messungen bestätigt. Die Cyclovoltammetriemessungen von **K7[BPh₄]** zeigten ein lösungsmittelabhängiges Verhalten. In Acetonitril und Propionitril konnte eine reversible Redoxreaktion beobachtet werden, die aber bei höheren Potentialen durch die Oxidation des Gegenions gestört wurden.

Das einkernige Komplexkation **K8** konnte mit verschiedenen Gegenionen dargestellt werden. In allen Komplexkationen ist das zentrale Kupferatom durch den N₂S₂-Donorsatz von **L4** verzerrt tetraedrisch umgeben. Abbildung 4.3 gibt eine Übersicht über die Komplexe mit N₂S₂-Donorliganden.

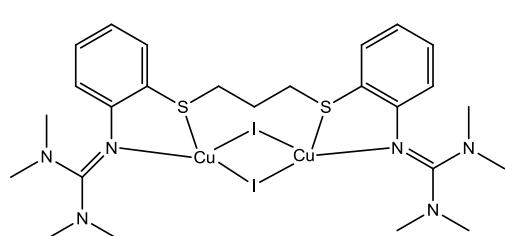
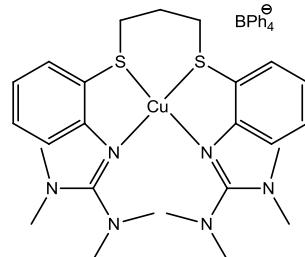
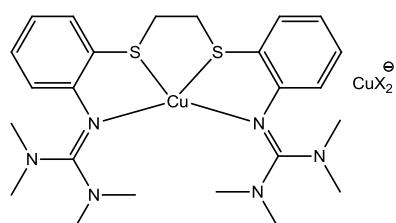
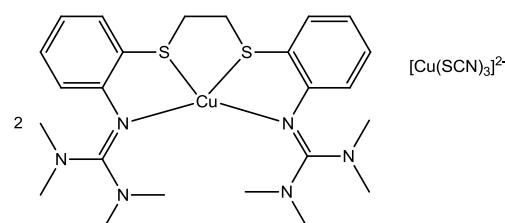
**K6****K7[BPh₄]****K8[CuCl₂]: X = Cl**
K9[CuBr₂]: X = Br**(K8)₂[Cu(SCN)₃]²⁻**

Abb. 4.3: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexe mit N₂S₂-Donorliganden.

Der zweikernige Cu(II)-Komplex **K9** (siehe Abb. 4.4, links) konnte durch die Umsetzung von CuCl₂ mit dem Carboxylatliganden **L8** dargestellt werden. Beide Kupferatome werden durch vier Sauerstoffdonorfunktionen des Liganden **L8**, sowie dem Carbonylsauerstoff von Dimethylformamid quadratisch-pyramidal umgeben. Die Sauerstoffatome von **L8** ordnen sich würfelförmig an, die Kupferatome ragen etwas aus zwei gegenüberliegenden Würfelflächen. In der Literatur sind derartige Strukturen bei der Koordination von Carboxylatliganden häufig beschrieben.

In dem verzerrt-tetraedrischen Co(II)-Komplex **K10** koordiniert **L1** als Chelatligand. Der Co-Komplex ist ebenfalls in Abb. 4.4 gezeigt.

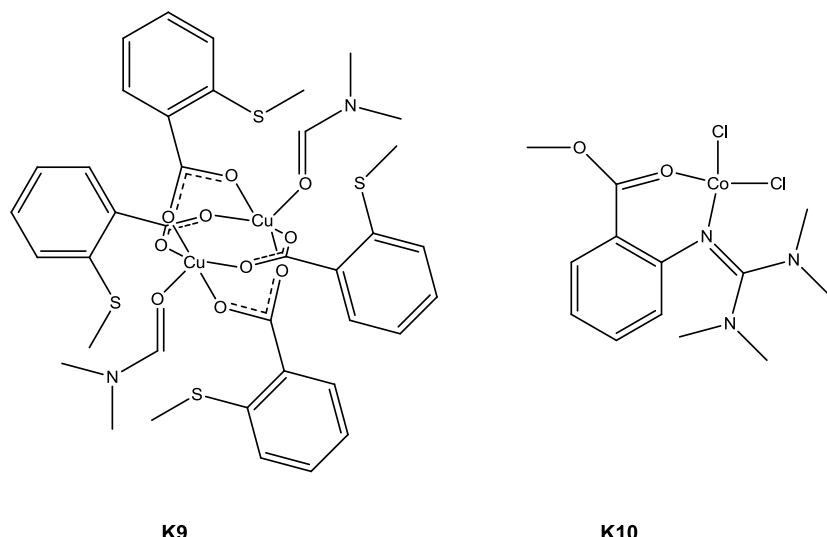


Abb. 4.4: Der zweikernige Cu(II)-Komplex **K9** und der einkernige Co(II)-Komplex **K10**.

Insgesamt ist es gelungen im Rahmen dieser Arbeit einige, auch im Hinblick auf die Entwicklung von Modellverbindungen für die Kupferbindungszentren der Prion-Proteine relevante Komplexe darzustellen. Insbesondere **K7[BPh₄]** kann sich als vielversprechend erweisen, da die Verbindung einerseits über einen N₂S₂-Donorliganden und anderseits über reversible Redoxeigenschaften verfügt. Auch das einkernige Komplexkation **K8** kann als interessante Vorstufe gelten, allerdings stören die Gegenionen die elektrochemischen Messungen, sodass eine Substitution der Gegenionen hier nötig ist, um insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen genauer zu charakterisieren. Da das Prion-Protein die Koordination von zweiwertigen Kupferionen bevorzugt, sollte bei der Entwicklung von Modellkomplexen der Fokus stärker auf die Synthese und Charakterisierung von einkernigen Cu(II)-Komplexen mit Liganden, die über N₄-, N₂O₂- oder N₃O-Donorsätze verfügen, gelegt werden. Die Monoguanidinliganden wären dabei durchaus geeignet. Aber auch die Bisguanidinliganden mit ihren unterschiedlichen Spacerfunktionen könnten durch weitere Modifikationen bei der Synthese von Modellkomplexen eingesetzt werden.

5. Kapitel Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken und Reaktionsapparaturen

Die Synthese der Liganden erfolgte mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Stickstoffatmosphäre. Alle verwendeten Reaktionsgefäße wurden ausgeheizt und im Stickstoff-Gegenstrom abgekühlt. Die Synthese der Komplexe wurde aufgrund ihrer Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit in einer Glove-Box unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

5.2 Chemikalien

Die folgenden Chemikalien konnten über den Chemikalienhandel bezogen werden: Oxalylchlorid (*Fa. Acros*), 1,3-Dimethyl-imidazolin-2-on (*Fa. Acros*), N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (*Fa. Acros*), 2-Aminothiophenol (*Fa. ABCR*), 1,3-Dibrompropan (*Fa. Sigma-Aldrich*), 1,2-Dibromethan (*Fa. Sigma-Aldrich*), Anthranilsäuremethylester (*Fa. Sigma-Aldrich*), 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin (*Fa. Sigma-Acros*), 2-(Methylthio)benzoësäure (*Fa. TCI*), 2-Aminoethanhydrochlorid (*Fa. Fluka*), Natriumtetraphenylborat (*Fa. ABCR*), NaH (*Fa. Acros*), CuSCN (*FA. ABCR*), CuCl (*Fa. ABCR*), CuI (*Fa. ABCR*), CuBr (*Fa. Acros*), CuCl₂ (*Fa. Acros*), CoCl₂ (*Fa. ABCR*).

5.2.1 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung nach Standardmethoden getrocknet und vor der Verwendung mit Stickstoff oder Argon entgast.

5.3 Analytische und spektroskopische Messmethoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer Avance 500 der Fa. *Bruker* aufgenommen. Dazu wurden die Proben in einem geeigneten deuterierterem Lösungsmittel gelöst und in NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm gefüllt. Das verwendete deuterierte Lösungsmittel ist bei der jeweiligen Verbindung angegeben. Als interner Standard dienten die Signale der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels bei 303.15 K. Für CDCl_3 wurden die Signale auf 7.260 ppm (^1H) bzw. 77.16 ppm (^{13}C) kalibriert. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Vertex 70 der Firma *Bruker* aufgenommen. Dabei wurden die Feststoffe als KBR-Presslinge gemessen, die Messung der Öle erfolgte mittels ATR.

Form und Intensitäten der Absorptionsbanden werden mit Hilfe der folgenden Abkürzungen charakterisiert: w = weak (10-30 % abs.); m = medium (30-70 % abs.), s = strong (70-90 % abs.), vs = very strong (> 90 % abs.).

UV/Vis-Spektroskopie: Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte mit dem Spektralphotometer *Varian Cary 50* bei Raumtemperatur. Die Messungen erfolgten nach der Einstrahltechnik. Die verwendeten Lösungsmittel sind bei der jeweiligen Verbindung angegeben.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: Die Intensitätsdaten für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden mit einem Diffraktometer vom Typ *Bruker AXS SMART APEX* bei 120 K gemessen. Dabei wurde MoK α -Strahlung ($\varphi = 0.71073 \text{ \AA}$) sowie ein Graphit-Monochromator eingesetzt. Die so erhaltenen Daten wurden einer Datenreduktion und Absorptionskorrektur unterzogen^[244]. Die Strukturen konnten mit direkten und konventionellen Fouriermethoden gelöst und verfeinert werden.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden mit einem „vario Mircocube“ Analysator der Firma *elementar* gemessen.

Massenspektrometrie: Die EI- und CI-Massenspektren wurden dem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer DFS der Firma *Thermo Scientific* bei 70 eV und einer Quellentemperatur von 200 °C (EI), bzw. bei 150 °C und einer Quellentemperatur von 80 °C (CI) aufgenommen.

Cyclovoltammetrie: Die Cyclovoltammetriemessungen wurden bei Raumtemperatur mit einem *Metrohm-Autolab* Potentiostaten PGSTAT 101 mit NBu₄PF₆ als Leitsalz und einer Komplexkonzentration von 1·10⁻³ mol/L durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden Dichlormethan, Acetonitril, Propionitril und Tetrahydrofuran verwendet. Für die Messungen wurde die folgende Drei-Elektroden-Anordnung verwendet: Platin-Arbeitselektrode (d = 1 mm), Ag/0.01 M AgNO₃/MeCN-Referenzelektrode und eine Platin-Gegenelektrode. Die Potentiale wurden gegen das Redoxpaar Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc) als interner Standard angegeben. Der Abstand der Spitzenpotentiale ΔE einer reversiblen Redoxreaktion wurde mit Hilfe der anodischen und kathodischen Spitzenpotentiale E_a und E_k nach folgender Formel bestimmt:

$$\Delta E = E_a - E_k$$

Das Halbstufenpotential der reversiblen elektrochemischen Prozesse konnte mit der folgenden Gleichung ermittelt werden^[245]:

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{(E_a - E_k)}{2}$$

EXAFS-Spektroskopie: Die EXAFS-Messungen wurden in Karlsruhe am Elektronenspeicherring ANKA durchgeführt. Dabei erfolgte die Messung der Cu-K-Kante bei 8979 eV unter Verwendung eines Si(311) Doppel-Kristall-Monochromators. Die maximale Stromstärke betrug 160 mA, die Energie des Rings 2.5 GeV. Der Komplex wurde in fester Form als Wafer mit Zellulose als Bindemittel vermessen. Die Probenpräparation wurde unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Zur Auswertung wurde zunächst der Hintergrund mit

Hilfe eines Victoreen-artigem Polymers von den Messdaten subtrahiert^[246]. Die Energie E_0 wurde durch den ersten Wendepunkt des Spektrums bestimmt. Zur Bestimmung des geglätteten Bereichs des Spektrums wurde ein partielles Polynom verwendet. Dieses wurde derart angepasst, dass in der folgenden Fourier-Transformation die kleinen R-Werte minimiert werden. Das Spektrum ohne den Hintergrund wird durch den geglätteten Anteil dividiert und die Photonen-Energie wird in die Photoelektronenwellenzahl k umgerechnet. Die resultierenden Funktionen werden zur Auswertung des Spektrums mit k^3 gewichtet und mit dem Programm EXCURVE98 berechnet, welches auf Basis der EXAFS-Funktion die Daten in einer radialen Verteilungsfunktion entwickelt^[247]:

$$X(k) = \sum_j S_0^2(k) \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma j^2 k^2} e^{-\frac{2rj}{\lambda(k)}} \sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)]$$

Die Anzahl der unabhängigen Punkte N_{ind} wird über die Bestimmung des Grads der Unbestimmtheit ermittelt^[248]:

$$N_{ind} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi}$$

Dabei beschreibt Δk den Bereich des k -Raums, der bei der Datenanalyse berücksichtigt wird. ΔR entspricht dem Abstandsbereich im Fourier-Prozess.

Die Güte der Anpassung ist mit zwei Methoden bestimmbar. Das χ^2_{red} erlaubt durch die Betrachtung des Grads der Unbestimmtheit des Systems und der Anzahl der angepassten Parameter den direkten Vergleich verschiedener Modelle:

$$\chi^2_{red} = \frac{\left(N_{ind}/N \right)}{N_{ind} - p} \sum_i \left(\frac{k_i^n}{\sum_j k_j^n |\chi_j^{exp}(k_j)|} \right)^2 \left(\chi^{exp}(k_i) - \chi^{theo}(k_i) \right)^2$$

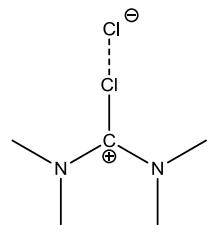
Der R-Faktor steht für die Abweichung der berechneten Funktion von der experimentell ermittelten. Dabei werden sowohl systematische als auch zufällige Fehler in der Berechnung berücksichtigt^[249]:

$$R = \sum_i \frac{k_i^n}{\sum_j k_j^n |\chi_j^{exp}(k_j)|} |\chi^{exp}(k_i) - \chi^{theo}(k_i)| * 100\%$$

DFT-Rechnungen: Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm paket Gaussian 09W^[195] auf Basis der Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

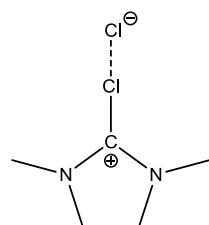
5.4 Synthese der Vilsmeier-Salze

5.4.1 Darstellung von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid (TMG)



In einem gut ausgeheizten Dreihalsschlenkkolben werden unter Schutzgas 12.6 ml (103.2 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff in 200 ml abs. Toluol vorgelegt. 35.2 ml (412.8 mmol) Oxalylchlorid werden langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 15 min. bei Raumtemperatur und anschließend 4 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht fällt das Vilsmeiersalz als farbloser Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wird im Schutzgasgegenstrom abdekantiert und der farblose Feststoff wird mehrmals mit abs. Diethylether gewaschen und anschließend an der Vakuumpumpe getrocknet^[193].

5.4.2 Darstellung von N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid (DMEG)



In einem Dreihalsschlenkkolben mit einem auf 30 °C gekühlten Rückflusskühler wird eine Lösung aus 34.2 g (300 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon in 200 ml abs. Toluol vorgelegt. In die Reaktionsmischung wird bei 0 °C für 15 min. Phosgen geleitet. Nach 30 min. wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 50 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als farbloses Salz mit einer Ausbeute von 95 % erhalten^[153].

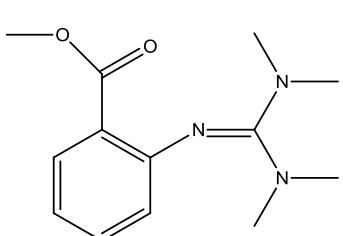
5.5 Synthese der Guanidin- und Bisguanidinliganden

5.5.1 AVV zur Synthese von Guanidin- und Bisguanidinliganden

Das entsprechende Amin bzw. Diamin wird in 50 ml abs. Acetonitril vorgelegt und im Schutzgasgegenstrom mit Triethylamin versetzt. Dabei wird pro Aminofunktion ein Äquivalent Triethylamin eingesetzt. Anschließend wird eine Lösung des entsprechenden Vilsmeier-Salzes in 60 ml abs. Acetonitril zu der Reaktionsmischung getropft. Pro Aminofunktion wird ein Äquivalent Vilsmeier-Salz eingesetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch drei bis sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit einer wässrigen NaOH-Lösung versetzt, deren Stoffmenge äquivalent zum eingesetzten Triethylamin ist. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des Triethylamins wird der Rückstand zum Deprotonieren des Guanidin- bzw. Bisguanidin-Hydrochlorid mit einer 50 %igen KOH-Lösung (vier Äquivalente KOH bezogen auf das eingesetzte Triethylamin) versetzt. Anschließend wird die wässrige Phase mehrmals mit Acetonitril extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über MgSO_4 wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt^[153].

5.5.2 Synthese der Guanidinliganden

Synthese von Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (TMGasme, L1)



Die Synthese erfolgt über das Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidium-Chlorid und Anthranilsäure-methylester^[188]. Das Produkt wird als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 81.0 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 2.59 (s, 12H, CH_3), 3.68 (s, 3H, CH_3), 6.74 (m, 1H, CH), 6.82 (dd, 1H, CH), 7.23 (d, 1H, CH), 7.61 (dd, 1H, CH).

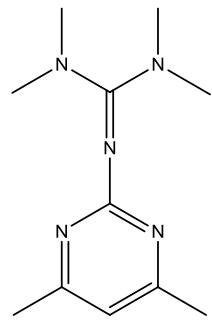
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 39.1 (CH_3), 51.1 (CH_3), 119.3 (CH), 121.6 (C_{quart}), 125.0 (CH), 130.8 (CH), 132.3 (CH), 153.0 (C_{quart}), 160.1 (C_{Gua}), 168.3 (C_{quart}).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2880w, 1711m, 1568s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1498m, 1466m, 1376s, 1286m, 1229m, 1135m, 1069m, 1016m, 959w, 922w, 857w, 779m, 738m, 718m, 657w, 620w.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 250.2 [(M+ H⁺)], 205.1 [(M- CO₂H)].

UV/Vis (CH₃CN, λ_{\max} [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹])): 273 (98840), 321 (38100).

Synthese von 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (TMGdmpy, L2)



Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Vilsmeier-Salz N,N,N'N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid und 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin^[188]. Als Produkt wird ein bräunlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 78.0 % erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 2.19 (s, 6 H, CH₃), 2.70 (s, 12H, CH₃), 6.30 (s, 1H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 23.5 (CH₃), 39.8 (CH₃), 110.3 (CH), 162.9 (C_{Gua}), 167.1 (C_{quart}), 167.7 (C_{qart}).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2932w, 1641m ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1569m, 1507m, 1455m, 1414m, 1377s, 1334m, 1229m, 1137m, 1061m, 1011m, 910w, 822w, 771w, 674w.

Elementaranalyse für C₁₁H₁₉N₅

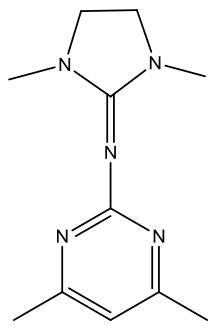
Berechnet: 59.70 % C, 31.65 % N, 8.65 % H.

Gefunden: 56.84 % C, 31.60 % N, 7.19 % H.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 222.2 [(M+H⁺)], 177.1.

UV/vis (CH₃CN, λ_{\max} [nm] (ϵ [L·mol⁻¹·cm⁻¹])): 228 (21180), 246 (18204), 275 (17914).

Synthese von N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethylpyrimidin-2-amin (DMEGdmpy, L3)



Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Vilsmeier-Salz N,N,N,N'-Dimethylethylenchlorformamidinium-Chlorid und 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin^[188]. Das Produkt wird als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 98.1 % erhalten

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 2.24 (s, 6H, CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 3.34 (s, 4H, CH₂), 6.31 (s, 1H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 23.9 (CH₃), 34.4 (CH₃), 48.1 (CH₂), 110.9 (CH), 157.5 (C_{Gua}), 167.1 (C_{quart}), 167.8 (C_{quart}).

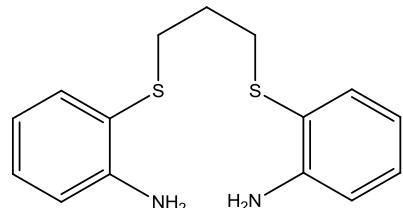
IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 2864*m*, 1695*s*, 1537*vs* (ν (C=N)), 1442*s*, 1338*m*, 1293*m*, 1247*m*, 1077*m*, 1027*m*, 957*m*, 812*m*, 762*m*, 638*w*, 584*w*.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 220.2 [(M+H⁺)].

UV/Vis (CH₃CN, λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹·cm⁻¹])): 226 (sh, 26862), 273 (28214).

5.5.3 Synthese der Bisguanidinliganden

Synthese von 1,3-Bis(aminophenylthio)propan



3.8 g (30.6 mmol) o-Aminothiophenol werden in 30 ml abs. Ethanol gelöst und unter Schutzgas zu einer Lösung aus 0.9 g (36 mmol) Na und 60 ml abs. Ethanol getropft. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Erwärmen der Lösung auf 50 °C wird eine Lösung aus 1.8 ml 1,3-Dibrompropan und 25 ml abs. Ethanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml dest. H₂O versetzt, anschließend wird die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden je zweimal mit 50 %iger Na₂CO₃-Lösung und dest. H₂O gewaschen. Anschließend werden die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach einer Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Produkt wird ein dunkelbraunes Öl mit einer Ausbeute von 88.0 % erhalten^[189].

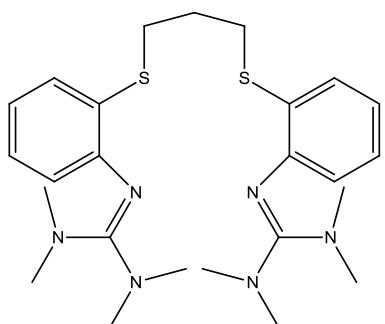
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 1.80 (p, 2H, CH₂), 2.84 (t, 4H, CH₂), 4.25 (s, 4H, NH₂), 6.66 (d, 2H, CH), 6.71 (d, 2H, CH), 7.12 (t, 2H, CH), 7.32 (d, 2H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 29.4 (CH₂), 33.5 (CH₂), 115.0 (CH), 118.5 (CH), 129.8 (CH), 136.1 (CH), 148.4 (CH).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 1604*m*, 1474*m*, 1446*m*, 1299*m*, 1245*m*, 1151*w*, 1021*w*, 836*w*, 738*s*.

EI-MS (m/z (%)): 290.1 (11) [M⁺], 211.1 (21), 166.1 (59), 165.0 (100), 136.0 (98), 124.0 (42), 94.1 (17), 80.0 (23), 64.9 (10).

Synthese von 2,2-(2,2-(Propan-1,3-diyl-bis(sulfandiyl))bis(2,1-phenylen))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMG_{ph}S)₂p, L4)



Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid und dem Diamin 1,3-Bis(aminophenylthio)propan. Als Produkt wird ein hochviskoses, braunes Öl mit einer Ausbeute von 71.8 % erhalten^[187].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 1.92 (m, 2H, CH₂), 2.71 (s, 24 H, CH₃), 2.95 (t, 4H, CH₂), 6.78 (d, 2H, CH), 6.85 (t, 2H, CH), 7.03 (t, 2H, CH), 7.15 (d, 2H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 28.3 (CH₂), 31.9 (CH₂), 39.9 (CH₃), 121.8 (CH), 122.7 (CH), 126.3 (CH), 128.1 (CH), 128.5 (C_{quart}), 148.2 (C_{quart}), 160.1 (C_{Gua}).

IR (ATR, ̄ [cm⁻¹]): 2933w, 1645m (̄(C=N)), 1593m, 1556m, 1502m, 1458m, 1372s, 1278w, 1229w, 1135m, 1061m, 1012m, 914w, 849w, 743m.

Elementaranalyse für C₂₅H₃₈N₆S₂

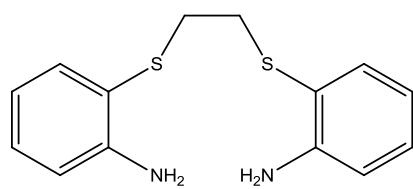
Berechnet: 17.27 % N, 61.69 % C, 7.87 % H, 13.18 % S.

Gefunden: 16.76 % N, 60.45 % C, 7.58 % H, 12.80 % S.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 487.2682 [(M+H⁺)].

UV/Vis (CH₃CN, λ_{max} [nm] (ε [M⁻¹·cm⁻¹])): 233 (42290), 279 (23442).

Synthese von 1,2-Bis(aminophenylthio)ethan



25.0 g (200 mmol) o-Aminothiophenol werden in 85 ml abs. Ethanol gelöst und im Schutzgasgegenstrom zu einer Lösung aus 5.6 g (242.1 mmol) Na und 300 ml abs. Ethanol getropft. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Erwärmen auf 40 °C wird eine Lösung aus 8.7 ml (100 mmol) 1,2-Dibromethan und 50 ml abs. Ethanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 90 min unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch in 600 ml dest. H_2O gegeben und die wässrige Phase mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus heißem Ethanol umkristallisiert^[190]. Als Produkt wird ein heller Feststoff mit einer Ausbeute von 77.8 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 2.87 (s, 4H, CH_2), 4.33 (s, 4H, NH_2), 6.68 (m, 4H, CH), 7.14 (t, 2H, CH), 7.33 (d, 2H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 34.5 (CH_2), 115.0 (CH), 116.7 (CH), 118.5 (CH), 129.9 (CH), 136.1 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}).

IR (KBr, $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$): 2359w, 1621s, 1574m, 1481m, 1447m, 1425w, 1285w, 1251w, 1208w, 1153w, 1029w, 927w, 858w, 751s, 697s, 671m, 466w.

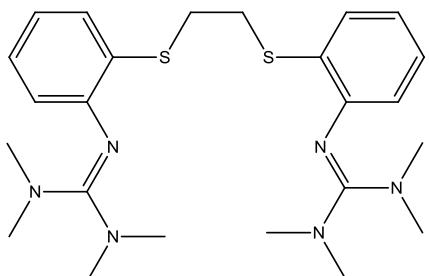
Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$

Berechnet: 60.83 % C, 5.83 % H, 10.13 % N, 23.20 % S.

Gefunden: 57.83 % C, 5.83 % H, 9.11 % N, 22.83 % S.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 277.1 [$(\text{M}+\text{H}^+)$], 184.0, 124.0.

Synthese von 2',2'-(Ethan-1,2-diyI-bis(sulfandiyl))bis(2,1-phenylen)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMG_{ph}S)₂e, L5)



Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid und 1,2-Bis(ortho-aminophenylthio)ethan^[192]. Als Produkt wird ein dunkelbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 84.4 % erhalten.

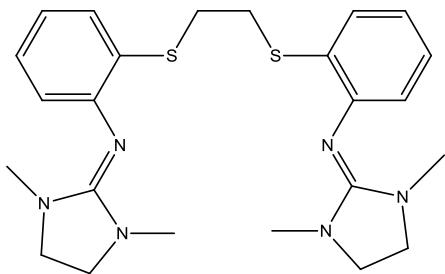
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 2.75 (24 H, CH₃), 3.07 (d, 4H, CH₂), 6.77 (m, 2H, CH), 6.84 (t, 2H, CH), 7.08 (t, 2H, CH), 7.13 (d, 2H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 3.23 (CH₂), 38.6 (CH₃), 39.7 (CH₃), 122.6 (CH), 126.7 (CH), 127.2 (CH), 128.4 (CH), 136.3 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 160.0 (C_{Gua}).

IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3050w, 2929m, 2871w, 2789w, 1593s (ν (C=N)), 1544s, 1510m, 1505s, 1451m, 1379m, 1287m, 1229m, 1142m, 1063m, 919w, 851w, 778w, 729m, 671m, 622w, 535w.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 473.3 [(M+H⁺)].

Synthese von 2,2-(Ethan-1,2-diyI-bis(sulfandiyl))bis(N-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)anilin) ((DMEG_{ph}S)₂e, L6)



Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Dimethylethylchlorformamidinium-Chlorid und 1,2-Bis(ortho-aminophenylthio)ethan^[192]. Als Produkt wird ein braunes Öl mit einer Ausbeute von 84.7 % erhalten.

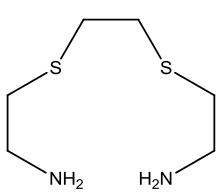
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 2.65 (s, 12H, CH₃), 3.09 (s, 4H, CH₂), 3.33 (s, 8H, CH₂), 6.85 (t, 2H, CH), 6.93 (d, 2H, CH), 7.04 (t, 2H, CH), 7.14 (d, 2H, CH).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 30 °C, δ [ppm]): 32.1 (CH₂), 35.0 (CH₃), 48.6 (CH₂), 121.8 (CH), 123.1 (CH), 126.4 (CH), 128.3 (CH), 136.5 (C_{quart}), 148.7 (C_{quart}), 155.5 (C_{Gua}).

IR (ATR, ν [cm⁻¹]): 2940m, 2874m, 1679vs (ν (C=N)), 1622vs (ν (C=N)), 1510vs, 1449s, 1398s, 1295s, 1248m, 1128w, 1081w, 1038m, 973w, 767s, 646m, 576m.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 469.2 [(M+H $^+$)].

Synthese von 2,2'-(Ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl)diethanamin

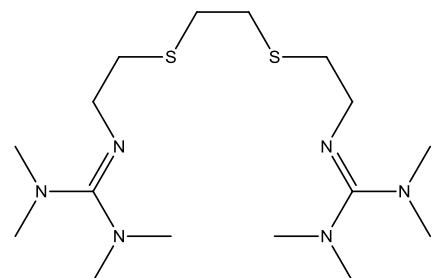


13.6 g (120 mmol) 2-Aminoethanthiolhydrochlorid werden unter Schutzgas in einem Gemisch aus 5.9 g (250 mmol) Na und 300 ml abs. Ethanol gelöst. Nach 15 min werden 5.2 ml (60 mmol) 1,2-Dibromethan zu der Reaktionsmischung getropft, anschließend wird das Gemisch 4 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit einer Lösung aus 30.0 g (750 mmol) NaOH und 90 ml H_2O versetzt. Über Nacht wird das Gemisch auf -20 °C abgekühlt. Anschließend wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet^[191]. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 65.8 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 1.35 (s, 4H, NH₂), 2.64 (t, 4H, CH₂), 2.72 (m, 4H, CH₂), 2.87 (t, 4H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 32.1 (CH₂), 36.5 (CH₂), 41.3 (CH₂).

Synthese von 2',2'-(Ethan-1,2-diylbis(sulfandiyl))bis(ethan-2,1-diyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((TMGeS)₂e, L7)

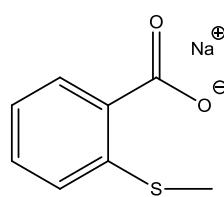


Die Synthese erfolgt ausgehend von dem Vilsmeier-Salz N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidinium-Chlorid sowie dem Diamin 2,2'-(Ethan-1,2-diyl-bis(sulfandiyl))-bis(N-(1,3-di-methyl-imidazolidin-2-yliden)anilin)^[192]. Als Produkt wird ein hellbraunes, hochviskoses Öl mit einer Ausbeute von 74.1 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 2.62 (s, 24H, CH₃), 2.66 (t, 4H, CH₂), 2.70 (s, 24H, CH₃), 2.76 (m, 4H, CH₂), 3.28 (t, 4H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 30 °C, δ [ppm]): 32.7 (CH₂), 35.2 (CH₂), 38.2 (CH₂), 38.8 (CH₃), 39.7 (CH₃), 160.7 (C_{Gua}).

5.5.4 Synthese von Natrium 2-(Methylthio)benzoat (L8)



3.0 g (18.1 mmol) 2-(Methylthio)benzoesäure werden in einem Gemisch aus 100 ml abs. Diethylether und 40 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter Schutzgas zu einer Suspension aus 0.5 g (20 mmol) NaH und 30 ml abs. Diethylether getropft. Das Gemisch wird für eine Stunde bei 35 °C und anschließend für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt das Produkt als farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Umsetzung erfolgt mit einer Ausbeute von 99 %.

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2921w, 1699m, 1597s, 1572s, 1533s, 1439m, 1390s, 1283w, 1169w, 1047w, 954w, 821w, 729s, 694m, 650w, 547w.

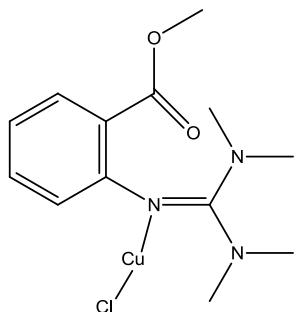
Elementaranalyse für C₈H₇NaO₂S

Berechnet: 50.52 % C, 3.71 % H, 16.51 % S.

Gefunden: 49.60 % C, 4.24 % H, 16.73 % S.

5.6 Synthese und Charakterisierung der Kupferkomplexe

Synthese von $[\text{Cu}(\text{TMGasme})\text{Cl}]$ (K1)



99 mg (1.0 mmol) CuCl werden in 4 ml Tetrahydrofuran gelöst. Dazu wird eine Lösung aus 274 mg (1.1 mmol) Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (**L1**) gegeben, die Reaktionsmischung färbt sich sofort leuchtend gelb. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert. Diffusion von Diethylether in das Filtrat führt nach mehreren Tagen zur Bildung von gelben Kristallen.

Ausbeute: 163 mg (47 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2999w, 2953m, 2793w, 1715vs, 1625m, 1545vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1473s, 1423s, 1339m, 1305s, 1132m, 1087s, 1027s, 960m, 864m, 813m, 792m, 746s, 717m, 666w, 641w, 506m, 477w.

Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{CuN}_3\text{O}_2\text{Cl}$

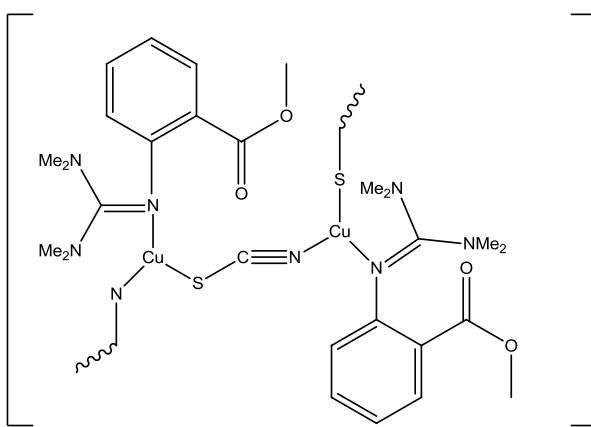
Berechnet: 44.83 % C, 5.50 % H, 12.06 % N, 9.19 % O.

Gefunden: 45.11 % C, 5.43 % H, 12.13 % N.

UV/Vis (CH_3CN , λ_{\max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 231 (288000), 273 (122000), 324 (45300).

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 312.1 [(M-Cl)], 250.2, 218.1 205.1, 175.1, 146.0.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{TMGasme})\mu\text{-}(\text{SCN})]_n$ (**K2**)



122 mg (1.0 mmol) CuSCN werden in 5.5 ml heißem Acetonitril suspendiert. 548 mg (2.2 mmol) Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (**L1**) gelöst in 3 ml Acetonitril werden zu der Suspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h in der Wärme gerührt. Anschließend wird die heiße Lösung

filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Überschichten mit Diethylether fallen nach 2 d farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 0.24 g (65 %).

IR(ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2940w, 2874w, 2297w, 2249m, 2105m, 1712m, 1557m ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1520m, 1447s, 1414s, 1388s, 1336m, 1293m, 1241m, 1208m, 1156m, 1087m, 1032m, 914m, 862m, 803m, 745m, 719m, 664w.

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CuN}_4\text{O}_2\text{S}$

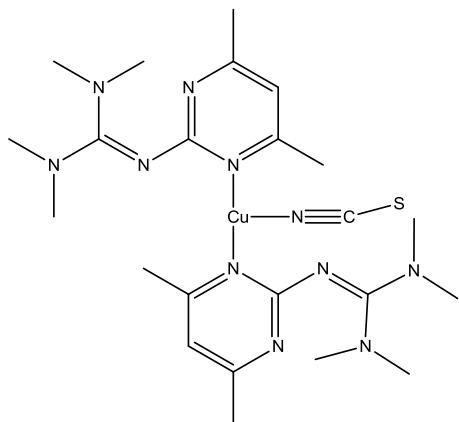
Berechnet: 45.33 % C, 5.16 % H, 15.10 % N, 8.64 % S.

Gefunden: 45.60 % C, 5.19 % H, 15.31 % S, 8.28 % S.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 684.1, 650.2, 561.2, 531.2, 433.0, 353.1, 312.1[(M-SCN)], 250.2, 205.1, 175.1.

UV/Vis ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, λ_{max} [nm]): 234, 279, 324.

Synthese von $[\text{Cu}(\text{TMGdmpy})_2(\text{SCN})]$ (**K3**)



122 mg (1.0 mmol) CuSCN werden in 4 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Die Suspension wird unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus 442 mg (2.2 mmol) 2-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin (**L2**) und 5 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und Zugabe von weiteren 2 ml Tetrahydrofuran wird das Reaktionsgemisch 30 min unter Rückfluss gekocht. Die

heiße Lösung wird filtriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Überschichten mit Diethylether fallen nach 1 d gelbliche Kristalle aus.

Ausbeute: 271 mg (48 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2983*m*, 2073*s*, 1583*s*, 1510*s*, 1464*s*, 1340*s*, 1230*m*, 1153*m*, 1080*m*, 999*m*, 914*w*, 816*m*, 760*m*, 671*w*, 583*w*, 560*w*.

Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_{12}\text{S}_2\text{Cu}$

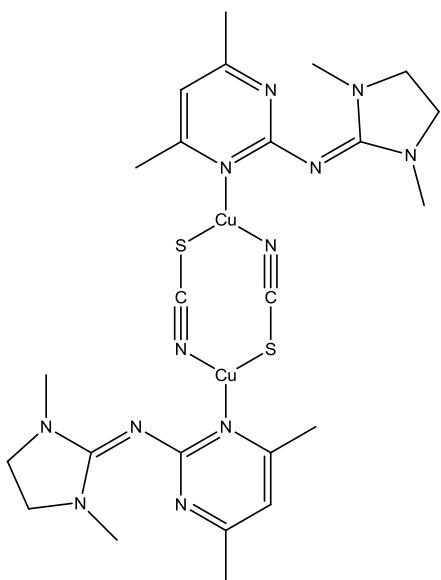
Berechnet: 42.28 % C, 5.03 % H, 24.65 % N, 9.41 % N.

Gefunden: 42.02 % C, 5.20 % H, 23.99 % N, 9.20 % N.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 563.2 [M], 507.2, 505.3.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$])): 231 (42800), 275 (31800), 326 (5620).

Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{DMEGdmpy})_2(\text{SCN})_2]$ (**K4**)



Die Synthese erfolgt analog zu der Synthese von **K3**. Allerdings werden als Ligand 242 mg (1.1 mmol) N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethylpyrimidin-2-amin (**L3**) eingesetzt.

Ausbeute: 147 mg (43 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2862m, 2112s, 1592s, 1545vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1480s, 1442s, 1404s, 1340s, 1285m, 1242m, 1076m, 1012m, 965m, 829m, 773m, 739m, 633m.

Elementaranalyse für C₂₃H₃₈N₁₁SCu

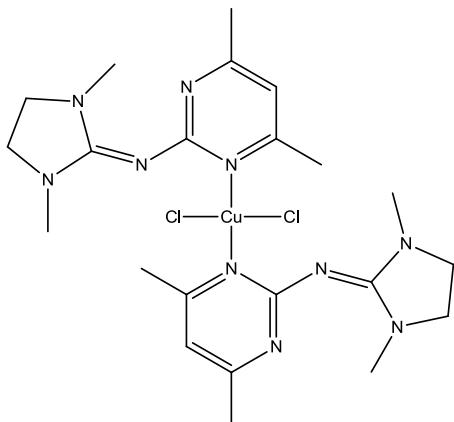
Berechnet: 48.96 % C, 6.79 % H, 27.31 % N, 5.68 %

Gefunden: 48.78 % C, 6.67 % H, 27.03 % N, 5.59 % S.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 501.2 [(M-Cu(SCN)₂]⁻], 220.2.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹])): 231 (427000), 275 (318000), 327 (54000).

Synthese von $[\text{Cu}(\text{DMEGdmpy})_2\text{Cl}_2]$ (**K5**)



134 mg (1.0 mmol) CuCl_2 werden in 4 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 488 mg (2.2 mmol) N-(1,3-Dimethylimidazolidin-2-yliden)-4,6-dimethylpyrimidin-2-amin (**L3**) gelöst in 3 ml Acetonitril wird die dunkelgrüne Reaktionslösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 2 ml Acetonitril wird das Reaktionsgemisch 15 min unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Filtration fallen nach 4 d durch die Gasphasendiffusion von Diethylether hellgrüne Kristalle aus.

Ausbeute: 378 mg (66 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2877*m*, 1549*vs* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1481*s*, 1406*s*, 1339*m*, 1288*m*, 1090*m*, 1019*m*, 973*m*, 809*w*, 771*w*, 746*w*, 632*w*, 578*w*.

Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{CuCl}_2$

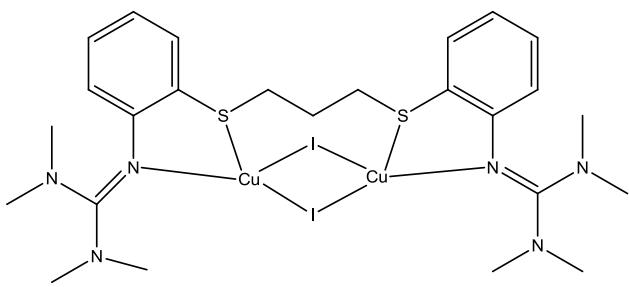
Berechnet: 46.11 % C, 5.98 % H, 24.44 % N.

Gefunden: 45.58 % C, 6.03 % H, 24.11 % N.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 536.2 [(M+H-Cl)], 501.2 [(M+H-2Cl)], 6461.3, 220.2.

UV/Vis (CH_3CN , λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 201 (516000), 228 (345000), 266 (345000), 415 (2629), 763 (510).

Synthese von $[\text{Cu}_2((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{p})\mu_2\text{-I}_2]$ (**K6**)



Zu einer Lösung aus 380 mg (2.0 mmol) CuI und 4 ml Acetonitril wird eine Lösung aus 535 mg (1.1 mmol) 2,2-(2,2-(Propan-1,3-diyl)-bis(sulfandiyl))-bis(2,1-phenylen))bis(1,1,3,3-tetra-methyl-guanidin (**L4**) und 3.5 ml Acetonitril gegeben. Nachdem

die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, bildet sich ein farbloser Feststoff. Der Feststoff wird in einem Gemisch aus 6.5 ml Acetonitril und 4 ml Tetrahydrofuran suspendiert und anschließend in der Wärme gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fallen farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 273 mg (60 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2930*m*, 2246*w*, 1534*vs* ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1459*m*, 1418*m*, 1388*m*, 1335*w*, 1247*w*, 1156*m*, 1023*m*, 849*w*, 804*w*, 750*m*.

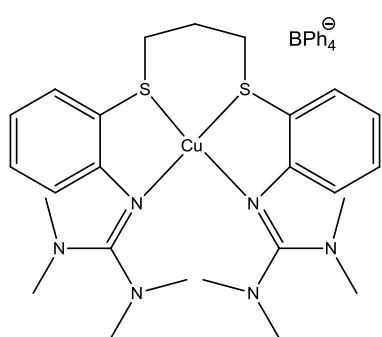
Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{S}_2\text{Cu}_2\text{I}_2$

Berechnet: 35.69 % C, 4.55 % H, 10.79 % N, 7.06 % S.

Gefunden: 35.86 % C, 4.62 % H, 10.79 % N, 7.25 % S.

UV/Vis ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 224 (776000), 257 (336000), 316 (148000).

Synthese von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{p})][\text{BPh}_4]$ ($\text{K7}[\text{BPh}_4]$)



Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert. Gasphasendiffusion von Diethylether in das Filtrat führt nach 14 d zur Bildung von farblosen Kristallen.

Zu einer Suspension aus 99 mg (1.0 mmol) CuCl und 3.5 ml Acetonitril wird eine Lösung aus 535 mg (1.1 mmol) 2,2-(2,2-(Propan-1,3-diyl-bis(sulfandiyl))bis(2,1-phenylen))bis-(1,1,3,-3-tetramethylguanidin) (**L4**) und 4 ml Acetonitril gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird eine Lösung aus 342 mg (1.0 mmol) NaBPh_4 und 3.5 ml Acetonitril zugegeben und über Nacht bei

Ausbeute: 782 mg (90 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2995w, 2251m, 1524s ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1461s, 1385s, 1330m, 1271w, 1150m, 1023m, 914m, 855m, 805m, 734s, 699s, 611m.

Elementaranalyse für $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{S}_2\text{CuB}$

Berechnet: 67.68 % C, 6.72 % H, 9.67 % N, 7.38 % S.

Gefunden: 67.51 % C, 6.62 % H, 9.65 % N, 7.47 % S.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 549.2 [M- BPh_4].

UV/Vis (CH_3CN , λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 305 (1923000).

Synthese von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{p})][(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$

361 mg (1.0 mmol) $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ werden in 6.5 ml Acetonitril gelöst und mit einer Lösung aus 535 mg (1.1 mmol) **L4** in 5 ml Acetonitril versetzt. Die tiefbraune Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von zwei Spatelspitzen Aktivkohle und erhitzen auf Rückfluss wird die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt, der zurückbleibende dunkelgrüne Feststoff mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Elementaranalyse für $C_{27}H_{38}CuF_6N_6O_6S_4$

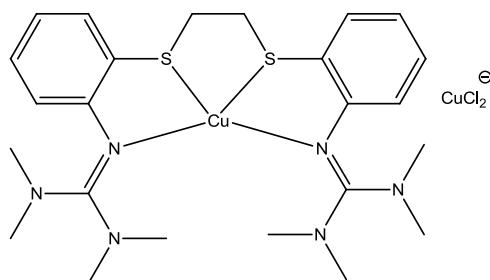
Berechnet: 38.22 % C, 4.51 % H, 9.91 % N, 15.12 % S.

Gefunden: 36.64 % C, 4.58 % H, 10.29 % N, 13.03 % S.

ESI-MS (CH₃OH, m/z): 849.1 (Cu(I)C₂₇H₄₀F₆N₆O₆S₄), 699.1 (Cu(II)C₂₆H₃₈F₃N₆O₃S₃), 637.2 (C₂₅H₃₉N₆S₂⁺ + CF₃SO₃H), 549.2 (Cu(II)C₂₅H₃₈N₆S₂).

UV/Vis (CH₃CN, λ_{\max} [nm] (ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$])): 235 (80000), 296 (28000), 332 (6000), 658 (138).

Synthese von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{e})][\text{CuCl}_2]$ (**K8[CuCl₂]**)



198 mg (2.0 mmol) CuCl werden in 2 ml Acetonitril suspendiert. Die Suspension wird mit einer Lösung aus 520 mg (1.1 mmol) 2',2'-(Ethan-1,2-diyl)-bis(sulfandiyl)-bis(2,1-phenylene)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (**L5**) und 3 ml Acetonitril versetzt.

Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur fällt ein farbloser Feststoff aus. Der Feststoff wird in der Wärme in Acetonitril gelöst. Die Lösung wird heiß filtriert. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur fallen farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 529 mg (79 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2941w, 1532vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1473s, 1389s, 1330m, 1276m, 1150m, 1129m, 1061w, 1023m, 855m, 813m, 759m, 653w.

Elementaranalyse für C₂₄H₃₆N₆S₂Cu₂Cl₂

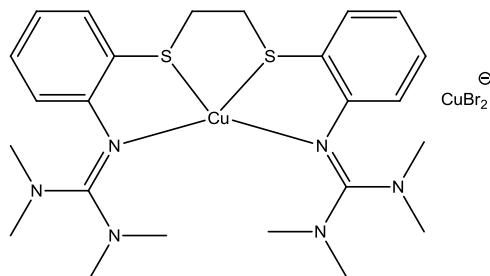
Berechnet: 42.98 % C, 5.41 % H, 12.53 % N, 9.56 % S.

Gefunden: 46.26 % C, 5.53 % H, 12.47 % N, 11.12 % S.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 535.2 [(M⁺ - CuCl₂⁻)], 473.3, 375.2, 237.1, 179.1, 149.0.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{max} [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹])): 300 (3072000).

Synthese von $[\text{Cu}((\text{TMG}_{\text{ph}}\text{S})_2\text{e})][\text{CuBr}_2]$ (**K8[CuBr₂]**)



Die Synthese erfolgt analog zu der Darstellung von **K8[CuCl₂]**. Allerdings werden 286 mg (2.0 mmol) CuBr eingesetzt.

Ausbeute: 630 mg (83 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]): 2997w, 2938m, 2789m, 2391m, 2288m, 1529vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1467s, 1384s, 1330m, 1276m, 1231m, 1202m, 1156m, 1024m, 854m, 812m, 754s, 655w, 547w.

Elementaranalyse für $C_{24}H_{36}N_6S_2Cu_2Br_2$

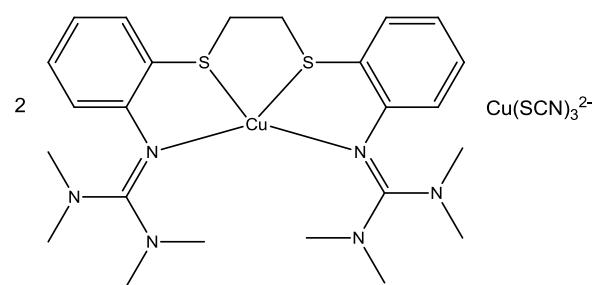
Berechnet: 37.95 % C, 4.78 % H, 11.06 % N, 8.44 % S.

Gefunden: 38.43 % C, 4.98 % H, 11.26 % N, 7.79 % S.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 535.2 [$(M^+ - CuBr_2^-)$].

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} ($\epsilon [M^{-1} \cdot cm^{-1}]$)): 228 (823000), 293 (373000).

Synthese von $[(Cu((TMG_{ph}S)_2e))][Cu(SCN)_3]$ ((K8)₂[Cu(SCN)₃])



Die Synthese erfolgt analog zu der Synthese von **K8[CuCl₂]**. Allerdings werden 366 mg (3.0 mmol) CuSCN eingesetzt.

Ausbeute: 1094 mg (81 %).

IR (KBr, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 3053w, 2928m, 2869m, 2793m, 2078vs, 1541vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1465s, 1393vs, 1334m, 1284m, 1234m, 1153s, 1066m, 1032s, 922m, 851m, 805m, 751s.

Elementaranalyse für $C_{51}H_{72}N_{15}S_7Cu_3$

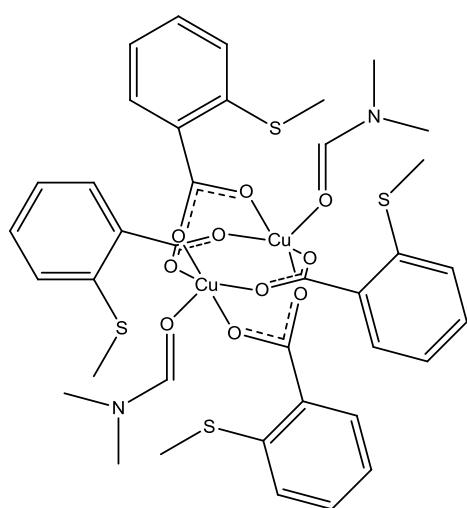
Berechnet: 46.75 % C, 5.54 % H, 16.03 % N, 17.13 % S.

Gefunden: 46.05 % C, 5.28 % H, 16.23 % N, 16.83 % S.

ESI-MS (CH_3CN , m/z): 535.2 [$(M^+ - Cu(SCN)_3)$].

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [nm] ($\epsilon [M^{-1} \cdot cm^{-1}]$)): 231 (1178000), 292 (3812000).

Synthese von $[\text{Cu}_2(2\text{-}(\text{Methylthio})\text{benzoat})_4(\text{DMF})_2]$ (**K9**)



418 mg (2.2 mmol) Natrium 2-(Methylthio)benzoat (**L8**) werden in heißem Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung werden 134 mg (1.0 mmol) CuCl_2 in 3.5 ml Acetonitril gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird es 45 min unter Rückfluss gekocht. Die heiße Lösung wird filtriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether fallen nach 4 d tiefblaue Kristalle aus.

Ausbeute: 165 mg (35 %).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2937w, 2251m, 1674s ($\tilde{\nu}(\text{C=O})$), 1609m, 1388m, 1253w, 1090m, 1041w, 918w, 845w, 747m, 661m.

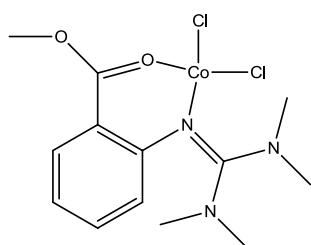
Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_4\text{Cu}_2$

Berechnet: 48.45 % C, 4.49 % H, 2.97 % N, 13.61 % S, 16.98 % O.

Gefunden: 48.31 % C, 4.83 % H, 3.92 % N, 13.09 % S.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , λ_{max} [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 260 (58000), 327(17000), 454 (3032), 657 (794).

5.7 Synthese und Charakterisierung des Cobaltkomplexes [Co(TMGasme)Cl₂] (K10)



130 mg (1.0 mmol) CoCl₂ werden in 7 ml Tetrahydrofuran gelöst, dazu wird eine Lösung aus 274 mg (1.1 mmol) Methyl-2-(bis(dimethylamino)methylenamino)benzoat (**L1**) und 5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 45 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird es 30 min unter Rückfluss gekocht und nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether fallen nach 5 d blaue Kristalle aus.

Ausbeute: 288 mg (76%).

IR (ATR, $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]): 2947w, 1715w, 1639vs ($\tilde{\nu}$ (C=N)), 1579s, 1519s, 1434s, 1408s, 1327s, 1289m, 1251m, 1199m, 1170m, 1148m, 1079m, 1041m, 943w, 871m, 811w, 756m, 701m.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₉N₃O₂CoCl₂

Berechnet: 41.18 % C, 5.05 % H, 11.08 % N, 8.44 % O.

Gefunden: 42.30 % C, 5.20 % H, 11.28 % N.

ESI-MS (CH₃CN, m/z): 250.2 [(M-CoCl₂)], 205.1.

UV/Vis (C₄H₈O, λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$])): 223 (408000), 277 (sh, 123000), 327 (44000), 554 (2561), 692 (4200).

6. Literaturverzeichnis

- [1] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag mbH, Heidelberg, **1995**.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [3] K. D. Karlin, H. C. Liang, M. Dahan, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **1993**, 3, 168.
- [4] S. Herres-Pawlis, T. D. P. Stack, A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. vanović-Burmazović, E. C. Wasinger, *Angew. Chem.*, **2013**, 125, 5508. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2013**, 52, 5398.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [6] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [7] M. N. Hughes, R. K. Poole, *Metals and Microorganism*, Chapman & Hall, London, **1989**. K. Bösecker, *Metall*, **1980**, 34, 36.
- [8] A. S. Moffat, *Science*, **1994**, 264, 778.
- [9] H. tom Dieck, L. Stamp, *Z. Naturforsch. B*, **1990**, 45, 1369. M. J. Begley, P. Hubberstey, C. E. Russel, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2483. C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1734. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1659.
- [10] G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2041. G. A. Razuvayev, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 160, 361. R. M. Buchanan, C. Wilson-Blumenberg, C. Trapp, S. K. Larsen, D. L. Greene, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3070.
- [11] J. Rall, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, 90, 2905.
- [12] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121. I. J. Pickering, G. N. George, C. T. Dameron, B. Kury, D. R. Winge, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9498.
- [13] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 47. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 43.
- [14] A. C. Rosenzweig, *Nat. Struct. Biol.*, **2000**, 7, 169.
- [15] I. Fridovich, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.*, **1986**, 58, 61.
- [16] S. Kanematsu, K. Asada, *Plant Cell Physiology*, **1990**, 31, 99.
- [17] I. Fridovich, B. B. Keele Jr., J. M. McCord, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **1971**, 68, 1024.
- [18] E. K. Hodgson, I. Fridovich, *Biochemistry*, **1975**, 14, 5294.
- [19] I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **1989**, 264, 7761.

- [20] E. D. Getzoff, D. E. Cabelli, C. L. Fisher, H. E. Parge, M. S. Viezzoli, L. Banci, R. A. Hallewell, *Nature*, **1992**, 358, 347.
- [21] J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature*, **1983**, 306, 284.
- [22] D. Klug, J. Rabani, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **1972**, 247, 4839.
- [23] W. C. Orr, R. S. Sohal, *Science*, **1994**, 263, 1128.
- [24] B. Krebs, M. Pascaly, I. Jolk, *Chem. Unserer Zeit*, **1999**, 33, 334.
- [25] H. Greiling, A. M. Gressner, *Lehrbuch der Klinischen Chemie und Pathobiochemie*, Schattauer Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [26] B. Knechtle, *Aktuelle Sportphysiologie*, Karger Verlag, Basel, **2002**.
- [27] H. Zumkley, K. Knisters, *Spurenelemente: Geschichte, Grundlagen, Physiologie, Klinik*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, **1990**.
- [28] A. Dancis, D. S. Yuan, D. Haile, R. Lorca, J. P. Huidobro-Toro, *Cell*, **1994**, 76, 393.
- [29] B. Sarkar, *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 79, 187.
- [30] L. W. Klomp, S. J. Lin, D. S. Yuan, R. D. Klausner, V. C. Culotta, J. D. Gitlin, *J. Biol. Chem.*, **1997**, 272, 9221.
- [31] N. C. Inestrosa, W. Cerpa, L. Varela-Nallar, A. E. Reyes, A. N. Minniti, *Mol. Aspects Med.*, **2005**, 26, 405.
- [32] E. A. Roberts, D. W. Cox, *Baillieres Clin. Gastroenterol.*, **1998**, 12, 237.
- [33] B. Halliwell, J. M. Gutteridge, *Biochem. J.*, **1984**, 219, 1.
- [34] H. J. Bremer, W. Gröbner, H. Mehnert, U. Wendel, G. Wolfram, *Stoffwechselkrankheiten*, Thieme Verlag, **1990**.
- [35] D. Huster, *Best Pract. Res. Cl. Ga.*, **2010**, 24, 531.
- [36] H. X. Deng, A. Bentati, J. A. Tainer, Z. Iqbal, A. Cayabyab, W. Y. Hung, E. D. Getzoff, P. Hu, B. Herzfeldt, R. P. Roos, *Science*, **1993**, 261, 1047. D. R. Rosen, T. Siddique, D. Patterson, D. A. Figlewicz, P. Sapp, A. Bentati, D. Donaldson, J. Goto, J. P. O'Regan, H.-X. Deng, Z. Rahmani, A. Krizus, D. McKenna-Yasek, A. Cayabyab, S. M. Gaston, R. Berger, R. E. Tanzi, J. J. Helperin, B. Herzfeldt, R. Van den Bergh, W.-Y. Hung, T. Bird, G. Deng, D. W. Mulder, C. Smyth, N. G. Laing, E. Soriano, M. A. Pericak-Vance, J. Haines, G. A. Rouleau, J. S. Gusella, H. R. Horvitz, R. H. Brown Jr., *Nature*, **1993**, 362, 59.
- [37] T. Siddique, D. Nijhawan, A. Bentati, *Neurology*, **1996**, 47, 27. M. E. Cudkowicz, D. McKenna-Yassek, P. E. Sapp, W. Chin, B. Geller, D. L. Hayden, D. A. Schoenfeld, B. A. Hosler, H. R. Horvitz, R. H. Brown, *Ann. Neurol.*, **1997**, 41, 210.
- [38] A. I. Bush, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2000**, 4, 184.
- [39] M. B. Yim, J.H. Kang, H.-S. Kwak, P. B. Chock, E. R. Stadtman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1996**, 93, 5709.
- [40] J. D. Gitlin, D. J. Waggoner, T. B. Bartnikas, *Neurobiol. Dis.*, **1999**, 6, 221.

-
- [41] G. J. Brewer, *International Journal of Alzheimer's Disease*, **2011**, 1.
 - [42] L. Hesse, D. Beher, C. L. Masters, G. Multhaup, *FEBS Lett.*, **1994**, 349, 109.
 - [43] G. Multhaup, A. Schlicksupp, L. Hesse, D. Beher, T. Ruppert, C. L. Masters, K. Beyreuther, *Science*, **1996**, 271, 1406.
 - [44] G. Multhaup, T. Ruppert, A. Schlicksupp, L. Hesse, E. Bill, R. Pipkorn, C. L. Masters, K. Beyreuther, *Biochemistry*, **1998**, 37, 7224.
 - [45] D. J. Selkoe, *Trends Cell. Biol.*, **1998**, 8, 447.
 - [46] C. S. Atwood, R. D. Moir, X. Huang, R. C. Scarpa, M. E. Bacarra, D. M. Romano, M. A. Hartshorn, R. E. Tanzi, A. I. Bush, *J. Biol. Chem.*, **1998**, 273, 12817.
 - [47] E. House, J. Collingwood, A. Khan, O. Korchazkina, G. Berthon, C. Exley, *J. Alzheimers Dis.*, **2004**, 6, 291.
 - [48] Y. Yoshiike, T. Tanemura, O. Murayama, T. Akagi, M. Murayama, S. Sato, X. Sun, N. Tanaka, A. Takashima, *J. Biol. Chem.*, **2001**, 276, 32293.
 - [49] B. Chesbro, *Brit. Med. Bull.*, **2003**, 66, 1.
 - [50] G. L. Millhauser, *Accounts Chem. Res.*, **2004**, 37, 79.
 - [51] F. Wopfner, G. Weidenhöfer, R. Schneider, A. von Brunn, S. Gilch, T. F. Schwarz, T. Werner, H. M. Schätzl, *J. Mol. Biol.*, **1999**, 289, 1163.
 - [52] D. L. La Mendola, A. Pietropaolo, G. Pappalardo, C. Zannoni, E. Rizzarelli, *Curr. Alzheimer Res.*, **2008**, 5, 579.
 - [53] S. B. Prusiner, *Science*, **1982**, 216, 136.
 - [54] C. J. Sigurdson, M. W. Miller, *Brit. Med. Bull.*, **2003**, 66, 21.
 - [55] E. S. Williams, S. Young, *J. Wildl. Dis.*, **1982**, 18, 465.
 - [56] M. W. Miller, *J. Wildl. Dis.*, **2000**, 36, 676. E. S. Williams, M. W. Miller, *Rev. Sci. Tech.*, **2002**, 21, 305.
 - [57] R. F. Marsh, W. J. Hadlow, *Rev. Sci. Tech.*, **1992**, 11, 539.
 - [58] E. S. Williams, S. Young, *J. Wildl. Dis.*, **1980**, 16, 89.
 - [59] R. M. Anderson, *Nature*, **1996**, 382, 779.
 - [60] D. J. Stekel, M. A. Nowak, T. R. E. Southwood, *ibid*, **1996**, 381, 119.
 - [61] G. Hsich, K. Kenney, C. J. Gibbs, K. H. Lee, M. G. Harrington, *N. Engl. J. Med.*, **1996**, 335, 924.
 - [62] J. W. Wilesmith, J. B. M. Ryan, M. J. Atkinson, *Vet. Rec.*, **1991**, 128, 199.
 - [63] M. Glatzel, P. M. Ott, T. Lindner, J. O. Gebbers, A. Gmür, W. Wust, *Lancet Neurol.*, **2003**, 12, 757. C. J. Bruton, R. K. Bruton, S. M. Gentleman, G. W. Roberts, *Neurodegeneration*, **1995**, 4, 357.

- [64] O. Stüve, W. Hu, B. Kieseier, E. Frohman, T. N. Eagar, R. N. Rosenberg, H.-P. Hartung, *J. Neurol. Sci.*, **2008**, 264, 1.
- [65] W. R. Kirschbaum, *Z. Neurol. Psychiatry*, **1924**, 92, 175.
- [66] S. B. Prusiner, K. Hsiao, H. F. Baker, T. J. Crow, M. Poulter, F. Owen, J. D. Terwilliger, D. Westaway, J. Ott, *Nature*, **1989**, 338, 342.
- [67] S. B. Prusiner, *Brain Pathol.*, **1998**, 8, 499.
- [68] P. Montagna, P. Cortelli, P. Avoni, P. Tinuper, G. Plazzi, R. Gallassi, F. Portaluppi, J. Julien, C. Vital, M. B. Delisle, P. Gambetti, E. Lugaresi, *Brain Pathol.*, **1998**, 8, 515.
- [69] D. C. Gajdusek, V. Zigas, *N. Engl. J. Med.*, **1957**, 257, 974.
- [70] R. G. Will, *Brit. Med. Bull.*, **2003**, 66, 255.
- [71] A. L. Horwich, J. S. Weissman, *Cell*, **1997**, 89, 499.
- [72] P. Duffy, J. Wolf, G. Collins, A. G. DeVoe, B. Streeten, D. Cowen, *N. Engl. J. Med.*, **1974**, 290, 692.
- [73] S. B. Prusiner, *Science*, **1997**, 278, 245.
- [74] E. Norrby, *J. Intern. Med.*, **2011**, 270, 1.
- [75] P. Brown, *Haemophilia*, **2007**, 13, 33.
- [76] R. G. Will, *Acta Paediatr. Suppl.*, **1999**, 433, 28.
- [77] R. G. Will, J. W. Ironside, M. Zeidler, S. N. Cousens, K. Estibeiro, A. Alperovitch, S. Poser, M. Pocchiari, A. Hofman, P. G. Smith, *Lancet*, **1996**, 347, 921.
- [78] N. J. Andrews, C. P. Farrington, H. J. T. Ward, S. N. Cousens, P. G. Smith, A. M. Molesworth, R. S. G. Knight, J. W. Ironside, R. G. Will, *Lancet*, **2003**, 361, 751.
- [79] D. A. Harris, L. Westergaard, H. M. Christensen, *Biochem. Biophys. Acta*, **2007**, 1772, 629.
- [80] D. A. Harris, H. L. True, *Neuron*, **2006**, 50, 353.
- [81] D. Riesner, *Brit. Med. Bull.*, **2003**, 66, 21.
- [82] E. Sulkowski, *FEBS*, **1992**, 307, 129.
- [83] A. Hille-Rehfeld, *Chem. unserer Zeit*, **2009**, 43, 266.
- [84] B. S. Wong, S. G. Chen, M. Colucci, Z. Xie, T. Pan, T. Liu, R. Li, P. Gambetti, M. S. Sy, D. R. Brown, *J. Neurochem.*, **2001**, 78, 1400.
- [85] J. H. Viles, M. Klewpatinond, R. C. Nadal, *Biochem. Soc. Trans.*, **2008**, 36, 1288.
- [86] A. R. White, P. Enever, M. Tayebi, R. Mushens, J. Linehan, S. Brandner, D. Anstee, J. Colinge, S. Hawke, *Nature*, **2003**, 422, 80.
- [87] W. S. Caughey, L. D. Raymond, M. Horiuchi, B. Caughey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1998**, 95, 12117.

- [88] C. Betzel, B. Meyer, D. Rehders, B. Claasen, L. Redecke, A. Buschke, C. Reibe, N. Jehmlich, M. von Bergen, *J. Mol. Biol.*, **2009**, 392, 198.
- [89] D. Dormont, *Brit. Med. Bull.*, **2003**, 66, 281.
- [90] S. B. Prusiner, C. Korth, B. C. H. May, F. E. Cohen, *PNAS*, **2001**, 98, 9836.
- [91] D. A. Harris, *Brit. Med. Bull.*, **2003**, 66, 71.
- [92] R. Riek, S. Hornemann, G. Wider, M. Billeter, R. Glockshuber, K. Wüthrich, *Nature*, 1996, 382, 180. T. L. James, H. Liu, N. B. Ulyanov, S. Farr-Jones, H. Zhang, D. G. Donne, K. Kaneko, D. Groth, I. Mehlhorn, S. B. Prusiner, F. E. Cohen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, 94, 10086.
- [93] B. Kundu, A. Rana, D. Gnaneswari, S. Bansal, *Chem-Biol. Interact.*, **2009**, 181, 282.
- [94] M. J. Pushie, A. Rauk, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2003**, 8, 53.
- [95] V. C. Yee, K. J. Knaus, M. Morillas, W. Swietnicki, M. Malone, W. K. Surewicz, *Nat. Struct. Biol.*, **2001**, 8, 770.
- [96] D. R. Brown, B.-S. Wong, F. Hafiz, C. Clive, S. J. Haswel, I. M. Jones, *Biochem. J.*, **1999**, 344, 1.
- [97] H. Kozlowski, M. Łuczkowski, M. Remelli, *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 6371.
- [98] H. A. Kretzschmar, D. R. Brown, W. J. Schulz-Schaeffer, B. Schmidt, *Exp. Neurol.*, **1997**, 146, 104.
- [99] A. LeBlanc, Y. Bounhar, Y. Zhang, C. G. Goodyer, *J. Biol. Chem.*, **2001**, 276, 39145.
- [100] D. A. Harris, P. C. Pauly, *J. Biol. Chem.*, **1998**, 273, 33107.
- [101] D. R. Brown, K. F. Quin, J. W. Herms, A. Madlung, J. Manson, R. Strome, P. E. Fraser, T. Kruck, A. Vonbohlen, W. Schulz-Schaeffer, A. Giese, D. Westaway, H. Kretzschmar, *Nature*, **1997**, 390, 684.
- [102] M. Prcina, E. Kontsekova, *Med. Hypotheses*, **2011**, 76, 567.
- [103] S. Lehmann, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2002**, 6, 187.
- [104] J. Weise, O. Crome, R. Sandau, W. Schulz-Schaeffer, M. Bähr, I. Zerr, *Neurosci. Lett.*, **2004**, 372, 146.
- [105] P. Homende-Mello, G. Cerchiaro, N. Villa dos Santos, A. F. Silva, V. X. Oliveira Jr., *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 114, 1.
- [106] G. L. Millhauser, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, 58, 299.
- [107] D. R. Brown, P. Davies, F. Marken, S. Salter, *Biochemistry*, **2009**, 48, 2610.
- [108] L. Quintanar, L. Rivillas-Acevedo, R. Grande-Aztatzi, C. Z. Gómez-Castro, T. Acros-López, A. Vela, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 429.
- [109] N. Yamamoto, K. Kuwata, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2009**, 14, 1209.

- [110] G. L. Millhauser, C. S. Burns, E. Aronoff-Spencer, C. M. Dunham, P. Lario, N. I. Avdievich, W. E. Antholine, M. M. Olmsted, A. Vrielink, G. J. Gerfen, J. Preisach, W. G. Scott, *Biochemistry*, **2002**, 41, 3991.
- [111] H. Takeuchi, T. Miura, S. Sasaki, A. Toyama, *Biochemistry*, **2001**, 78, 1400.
- [112] M. Klewpatinond, P. Davies, S. Bowen, D. R. Brown, J. H. Viles, *J. Biol. Chem.*, **2008**, 283, 1870.
- [113] C. E. Jones, A. C. Badrick, *J. Inorg. Biochem.*, **2009**, 103, 1169.
- [114] M. Klewpatinond, J. H. Viles, *Biochem. J.*, **2007**, 404, 393.
- [115] J. Shearer, P. Soh, S. Lentz, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, 102, 2103.
- [116] J. J. Girerd, C. Hureau, L. Charlet, P. Dorlet, F. Gonnet, L. Spadini, E. Anxolabérère-Mollart, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2006**, 11, 735.
- [117] J. H. Viles, C. E. Jones, S. R. Abdelraheim, D. R. Brown, *J. Biol. Chem.*, **2004**, 279, 32018.
- [118] D. Valensin, C. Migliorini, A. Sinicropi, H. Kozlowski, M. Łuczkowski, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2014**, 19, 635.
- [119] D. R. Brown, P. Davies, P. C. McHugh, V. J. Hammond, F. Marken, *Biochemistry*, **2001**, 50, 10781.
- [120] C. S. Burns, E. Aronoff-Spencer, G. Legname, S. B. Prusiner, W. E. Antholine, G. J. Gerfen, J. Preisach, G. L. Millhauser, *Biochemistry*, **2003**, 42, 6794.
- [121] S. Patai, *The Chemistry of amidines and imidates*, Wiley, New York, **1991**.
- [122] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.*, **1861**, 118, 151.
- [123] T. M. Klapötke, M. Göbel, *Chem. Commun.*, **2007**, 3180.
- [124] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1981**, 1, 2840. H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 895. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 865.
- [125] T. D. P. Stack, S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Flörke, G. Henkel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1154.
- [126] R. Schwesinger, *Chimica*, **1985**, 39, 269. A. V. Santore, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 117. P. Pruszynski, *Can. J. Chem.*, **1986**, 65, 626. K. T. Leffek, P. Pruszynski, K. Thanapalaasingham, *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 590. P. Pruszynski, K. T. Leffek, *Can. J. Chem.*, **1991**, 69, 205.
- [127] J. Du Bois, T. J. Mizoguchi, S. J. Lippard, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200, 443.
- [128] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 214, 91.
- [129] H. Ogata, M. Knipp, C. He, M. R. Fuchs, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 4546. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 4470.
- [130] P. A. S. Smith, *The Chemistry of open-chain organic nitrogen compounds*, W. A. Benjamin Inc., New York, **1965**. R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1990**, 38,

1214. E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 4427. A. E. Przybyla, J. Robbins, N. Menon, H. D. Peck Jr., *FEMS Microbiol. Rev.*, **1992**, 88, 109. D. P. Fairlie, W. G. Jackson, B. W. Skelton, H. Wen, A. H. White, W. A. Wickramasinghe, T. C. Woon, H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1020.
- [131] M. S. Muche, M. W. Göbel, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2263. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2126.
- [132] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 918.
- [133] P. D. Beer, D. K. Smith, *Prog. Inorg. Chem.*, 1997, 46, 1. J. S. Albert, M. W. Peczu, A. D. Hamilton, *Bioorg. Med. Chem.*, **1997**, 5, 1455. C. Schmuck, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 709. A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2362. F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1609.
- [134] W. D. McGhee, Y. Pan, D. P. Riley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 699.
- [135] A. Hassner, L. R. Krebski, V. Alexanian, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 2069.
- [136] M. Costa, G. P. Chiusoli, D. Taffurelli, G. Dalmonego, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1988**, 1, 1541.
- [137] T. Ishikawa, T. Isobo, K. Fukuda, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7770.
- [138] T. Goebel, E. Humbert-Droz, M. Schwarzenbach, *Azyklische und zyklische Guanidin- und Acetamidinderivate*, Deutsches Patentamt, **2006**, DE 699 29 820 T2.
- [139] T. Lundstedt, A. Skottner, E. Seifert, V. Andrianov, *N-Phenylpyrrol Guanidin-Derivate als Melanocortinrezeptor-Liganden*, Deutsches Patentamt, **2007**, De 602 17 503 T2. A. Peyman, J. Knolle, K.-H. Scheunemann, D. William, D. Carniato, J.-F. Gourvest, T. Gadek, S. Catherine, *Neue Guanidin-Derivate als Zelladhäsion-Inhibitoren*, Deutsches Patentamt, **2005**, DE 600 12 890 T2.
- [140] J. Murdock, W. Mackenzie, M. J. Virnig, *Henkel-Referate*, **1996**, 32, 131.
- [141] B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J. F. Rousnsaville, G. Schulz, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [142] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1884**, 17, 297.
- [143] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 53, 2492.
- [144] H. Lechner, F. Graf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1923**, 56, 1326.
- [145] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.*, **1961**, 94, 2278.
- [146] D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 1136.
- [147] S. Pohl, M. Harmjanz, G. Henkel, J. Schneider, W. Saak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3473.
- [148] G. Simchen, G. Wieland, *Liebig Ann. Chem.*, **1985**, 2178.

- [149] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen in der Organischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1998**. E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2001**.
- [150] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 1232.
- [151] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 1927.
- [152] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 108.
- [153] G. Henkel, S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 4879.
- [154] W.-H. Sun, X. Tang, T. Gao, B. Wu, W. Zhang, H. Ma, *Organometallics*, **2004**, 23, 5037.
- [155] S. Herres-Pawlis, R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem., **2009**, 636, 64.
- [156] C. N. Morimoto, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr.*, **1970**, B26, 335. T. Kolev, T. Todorov, R. Petrova, *Acta Crystallogr.*, **2002**, E58, o111.
- [157] W. Petz, F. Weller, *Z. Naturforsch.*, **1991**, 46b, 297.
- [158] M. F. Lappert, G. Chandra, A. D. Jenkins, R. C. Srivasta, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2550.
- [159] J. Arnold, G. R. Giesbrecht, G. D. Whitener, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 923.
- [160] J. Arnold, R. G. Bergman, S. M. Mullins, A. P. Duncan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6952.
- [161] D. S. Richeson, T.-G. Ong, G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2002**, 21, 2839.
- [162] D. S. Richeson, S. R. Foley, G. P. A. Yap, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 4149.
- [163] P. J. Bailey, S. F. Bone, L. A. Mitchell, S. Parson, K. J. Taylor, L. J. Yellowless, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 867.
- [164] S. T. Barry, A. P. Kenney, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2926.
- [165] Q. Shen, L. Zhou, Y. Yao, Y. Zhang, M. Xue, J. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2167.
- [166] P. J. Bailey, A. J. Blake, M. Kryszczuk, S. Parsons, D. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1647.
- [167] P. J. Bailey, L. A. Mitchell, S. Parsons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2839. P. J. Bailey, L. A. Mitchell, P. R. Raithby, M. A. Rennie, K. Verorevoort, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **1996**, 1359.
- [168] M. P. Coles, *Dalton Trans.*, **2006**, 985.
- [169] R. Longhi, S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 11.
- [170] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 380.
- [171] N. de Vries, C. E. Costello, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1348.

-
- [172] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3815.
- [173] S. Herres-Pawlis, R. Haase, E. Akin, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 295.
- [174] M. L. Simms, J. L. Atwood, D. A. Zatko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 46.
- [175] D. Sen, C. Saha, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 776.
- [176] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 829.
- [177] M. P. Coles, S. H. Oakley, D. B. Soria, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, **2004**, 537.
- [178] M. P. Coles, S. H. Oakley, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3154.
- [179] S. Herres-Pawlis, J. Börner, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5645.
- [180] S. Herres-Pawlis, J. Börner, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 2362.
- [181] G. Henkel, S. Herres, A. J. Heuwig, U. Flörke, J. Schneider, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1089.
- [182] J. Sundermeyer, H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1937.
- [183] M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 3951. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, 45, 3867.
- [184] K. D. Karlin, D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 88. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2008**, 47, 82.
- [185] H.-J. Himmel, U. Wild, O. Hübler, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadeohl, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4440.
- [186] A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, o4661. A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, 04683. A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, o3476.
- [187] A. Neuba, *Dissertation*, Paderborn, **2009**.
- [188] E. Akin, *Dissertation*, Paderborn, **2010**.
- [189] P. A. Tasker, P. B. Donaldson, N. W. Alcock, *J. Chem., Dalton Trans.*, **1976**, 2262.
- [190] R. Kumar, S. Chandra, *Transit. Metal Chem.*, **2004**, 29, 269.
- [191] P. Nutthanara, W. Ngeotae, A. Imyim, T. H. Kreethadumrongdat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116, 801.
- [192] Y. Yang, *Bachelorarbeit*, Paderborn, **2014**.
- [193] H.-J. Himmel, H. Wadeohl, S. Wiesner, A. Ziesak, M. Reinmuth, P. Walter, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 163.
- [194] V. Raab, *Dissertation*, Marburg, **2001**.

- [195] Gaussian 09, Revision B, 01, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [196] C. Train, L. Norel, J.-B. Rota, L.-M. Chamoreau, G. Pilet, V. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7128.
- [197] L. Norel, F. Pointillart, C. Train, L.-M. Chamoreau, K. Boubekeur, Y. Journaux, A. Brieger, D. J. R. Brook, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 2396.
- [198] S. Padhye, P. Kulkarni, E. Sinn, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 332, 167.
- [199] (a) A. D. Khalaji, M. Weil, H. Hadadzadeh, M. Daryanavard, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4837; (b) M.-L. Tong, M.-X. Peng, C.-J. Li, J. Wang, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 798, 149; (c) Z.-B. Han, Z.-N. Lou, P. Zhang, *Struct. Chem.*, **2007**, 18, 549; (d) G. O. Morpurgo, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 785.
- [200] A. H. White, P. C. Healy, C. Pakawatchai, R. I. Papasergio, V. A. Patrick, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3769.
- [201] C. Sinha, P. K. Santra, D. Das, T. K. Misra, R. Roy, S.-M. Peng, *Polyhedron*, **1999**, 18, 1909; J.-L. Chen, X.-Z. Tan, X.-F. Fu, X.-X. Chen, J.-Y. Wang, L.-H. He, H.-R. Wen, *J. Coord. Chem.*, **2014**, 67, 1186.
- [202] R. E. Cramer, R. B. Maynard, R. S. Evangelista, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 111.
- [203] S. K. Kar, T. N. Mandal, S. Roy, A. K. Barik, S. Gupta, R. J. Butcher, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 1315.
- [204] Q.-H. Jin, J.-B. Li, R. Wang, M. Liu, M.-H. Wu, Z.-F. Li, H.-Q. Tang, J.-Z. Xiang, M.-S. Guo, G. Song, *Polyhedron*, **2014**, 70, 65.
- [205] C. Pettinari, C. di Nicola, F. Marchetti, R. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, W. T. Robinson, M. R. Chierotti, R. Gobetto, C. Nervi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1974.
- [206] M. B. Cingi, A. M. M. Lanfredi, A. Tripicchio, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 72, 81.
- [207] B. Shaabani, L. Cunha-Silva, A. A. Khandar, F. Mahmoudi, M. A. Maestro, S. S. Balula, *Polyhedron*, **2013**, 57, 118.
- [208] G. A. van Albada, J. Reedijk, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *Polyhedron*, **2004**, 23, 993.
- [209] H.-L. Zhu, C.-X. Ren, X.-M. Chen, *J. Coord. Chem.*, **2002**, 55, 667.
- [210] B. J. Prince, M. M. Turnbull, R. D. Willett, *J. Coord. Chem.*, **2003**, 56, 441.
- [211] C.-H. Hung, M. J. Gajewska, W.-M. Ching, Y.-S. Wen, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 14726.
- [212] Q. Wei, G. Fan, S.-L. Gao, *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, m51.
- [213] G. A. van Albada, J. Reedijk, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *Acta Crystallogr.*, **2002**, E58, m55.
- [214] L. R. Hanton, P. L. Caradoc-Davies, J. M. Hodgkiss, M. D. Spicer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1581.

- [215] L. R. Hanton, P. L. Caradoc-Davies, *Dalton Trans.*, **2003**, 1754.
- [216] G. A. Cran, C. L. Gibson, S. Handa, A. R. Kennedy, *Tetrahedron Asymmetr.*, **1996**, 7, 2511.
- [217] C. Pakawatchai, R. Nimthong, Y. Wattananjanana, *Acta Crystallogr.*, **2012**, E68, m645.
- [218] D. Datta, P. K. Pal, S. Chowdhury, M. G. B. Drew, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 367.
- [219] W. Kaim, J. Schnödt, M. Sieger, B. Sarkar, J. Fiedler, J. S. Manzur, C.-Y. Su, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, 637, 930.
- [220] K. D. Trotter, M. K. Taylor, J. C. Forgie, J. Reglinski, L. E. A. Berlouis, A. R. Kennedy, C. M. Spickett, R. J. Sowden, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 1529; K. D. Trotter, J. Reglinski, K. Robertson, J. C. Forgie, J. A. Parkinson, A. R. Kennedy, D. R. Armstrong, R. J. Sowden, C. M. Spickett, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4065; A. M. Groth, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1070; A. W. Addison, K. K. Nanda, R. J. Butcher, M. R. McDevitt, T. N. Rao, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 134; J. W. L. Martin, G. J. Organ, K. P. Wainwright, K. D. V. Weerasuria, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2963; T. A. Kaden, K. P. Balakrishnan, A. Riesen, A. D. Zuberbühler, *Acta Crystallogr.*, **1990**, C46, 1236.
- [221] M. Amirmasr, M. Morshedi, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, A. D. Khalaji, *Polyhedron*, **2009**, 28, 167.
- [222] G. R. Brubaker, J. N. Brown, M. K. Yoo, R. A. Kinsey, T. M. Kutchan, E. A. Mottel, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 299.
- [223] K. P. Wainwright, D. A. Nation, J. H. Reibenspies, M. R. Taylor, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 161.
- [224] P. Pallavicini, V. Amendola, C. Mangano, M. Zema, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6056.
- [225] J. Reglinski, M. K. Taylor, D. E. Stevenson, L. E. A. Berlouis, A. R. Kennedy, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, 100, 250.
- [226] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr.*, **1971**, 27, 1664.
- [227] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6, 227.
- [228] S. J. Jennifer, P. T. Mutihiah, G. Muthukumaran, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 406, 100.
- [229] Z.-Z. Zeng, T.-H. Liu, L. Huang, F.-J. Chen, P.-X. Xi, Z.-H. Xu, M. Xu, *Anal. Sci.*, **2008**, 24, x303.
- [230] L. Brammer, P. Smart, A. Bejarano-Villafuerte, R. M. Hendry, *CrystEngCommun.*, **2013**, 15, 3160.
- [231] D. E. Lynch, H. L. Duckhouse, *Acta Crystallogr.*, **2001**, C57, 158.
- [232] S. J. Lippard, S. Friedle, J. J. Kodanko, K. L. Fornace, *J. Mol. Struct.*, **2008**, 890, 317.
- [233] N. Lei, J. Quin, H.-L. Zhu, Q.-L. Ren, Y.-P. Liu, J. Li, P. Cong, *J. Mol. Struct.*, **2014**, 1067, 220.

- [234] N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, S. E. Nefedov, A. P. Klyagina, A. A. Markov, I. I. Moiseev, *Inorg. Chem. Commun.*, **2012**, 21, 39.
- [235] F. A. Cotton, W. Wang, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3860.
- [236] P. Coppens, M. Benard, M. L. DeLucia, E. D. Stevens, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1924; S. Gambarotta, R. Duchateau, S. V. Kulangara, C. Mason, M. Juba, Y. Yang, I. Thapa, I. Korobkov, *Organometallics*, **2012**, 31, 6438.
- [237] F. A. Cotton, A. Bino, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 2599; H. Miyasaka, W. Kosaka, K. Yamagishi, A. Hori, H. Sato, R. Matsuda, S. Kitagawa, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18469.
- [238] H. Manohar, V. M. Rao, D. N. Sathyaranayana, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 2167.
- [239] S. N. Datta, M. E. Ali, *J. Mol. Struc.-Theochem.*, **2006**, 775, 19.
- [240] A. Forni, G. Gervasio, F. Bertolotti, D. Marabollo, E. Diana, *Polyhedron*, **2012**, 42, 118.
- [241] P. K. Radhakrishnan, P. M. V. Kumar, *Polyhedron*, **2010**, 29, 2335.
- [242] O. Costisor, I. Pantenburg, R. Tudose, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1654.
- [243] A. Sarkar, A. Murkherjee, U. Subramanyan, V. G. Puranik, T. P. Mohandas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1263.
- [244] Bruker, SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), SHELXTL (Version 6.10) und SADABS (Version 2.03). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, **2002**.
- [245] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823.
- [246] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.*, **1992**, 46, 690; M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 322. M. Newville, P. Livins, Y. Jacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 14126; B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **2005**, 12, 537.
- [247] N. Binsted, S. S. Hasnain, *J. Synchrotron Rad.*, **1996**, 3, 185.
- [248] N. Binsted, F. Mosselmans, *EXCURV98 Manual*, Daresbury, UK, p.
- [249] M. Bauer, H. Bertagnolli, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 13756.

7. Anhang

7.1 Weitere Strukturparameter

Tab. A1: Bindungswinkel der Aminstickstoffe von **K1(1)**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	122.02(2)	C(1)-N(3)-C(4)	122.76(2)
C(1)-N(2)-C(3)	122.32(2)	C(1)-N(3)-C(5)	121.57(2)
C(2)-N(2)-C(3)	114.51(1)	C(4)-N(3)-C(5)	115.67(2)

Tab. A2: Bindungswinkel der Aminstickstoffe von **K1(2)**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)'-N(2)'-C(2)'	121.99(1)	C(1)'-N(3)'-C(4)'	121.82(2)
C(1)'-N(2)'-C(3)'	122.81(2)	C(1)'-N(3)'-C(5)'	122.25(2)
C(2)'-N(2)'-C(3)'	114.45(1)	C(4)'-N(3)'-C(5)'	115.78(2)

Tab. A3: Bindungswinkel der Aminstickstoffe von **K2**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	122.69(1)	C(1)-N(3)-C(4)	123.28(1)
C(1)-N(2)-C(3)	115.35(1)	C(1)-N(3)-C(5)	120.59(1)
C(2)-N(2)-C(3)	121.80(1)	C(4)-N(3)-C(5)	115.39(1)

Tab. A4: Bindungsparameter der Pyrimidinfunktionen von **K3**.

Bindungslängen [Å]			
C(2)-C(3)	1.387(3)	N(5)-C(8)	1.345(2)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(8)-C(7)	1.386(3)
C(4)-N(3)	1.340(3)	C(7)-C(6)	1.393(3)
N(3)-C(1)	1.350(3)	C(6)-N(7)	1.332(3)
C(1)-N(1)	1.362(2)	N(7)-C(5)	1.346(2)
		C(5)-N(5)	1.366(2)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(1)-Cu(1)	111.79(1)	C(5)-N(5)-Cu(1)	113.39(1)
C(1)-N(1)-C(2)	117.54(2)	C(5)-N(5)-C(8)	117.30(2)
C(2)-N(1)-Cu(1)	111.79(1)	C(8)-N(5)-Cu(1)	128.48(2)

Tab. A5: Bindungsparameter der Pyrimidinfunktionen von **K4**.

Bindungslängen [Å]			
N(1)-C(2)	1.368(2)	C(3)-C(4)	1.393(3)
C(2)-N(4)	1.345(2)	C(4)-C(1)	1.382(3)
N(4)-C(3)	1.340(3)	C(1)-N(1)	1.340(2)
Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(1)-C(2)	118.37(2)		
C(1)-N(1)-Cu(1)	126.76(1)		
C(2)-N(1)-Cu(1)	114.51(1)		

Tab. A6: Bindungslängen der Pyrimidinfunktionen von **K5**.

Bindungslängen [Å]			
N(1)-C(2)	1.341(2)	C(4)-N(3)	1.336(2)
C(2)-C(3)	1.387(2)	N(3)-C(1)	1.349(2)
C(3)-C(4)	1.395(2)	C(1)-N(1)	1.362(2)

Tab. A7: Bindungswinkel der Pyrimidinfunktionen von **K5**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(1)-C(2)	118.99(1) (2*)		
C(1)-N(1)-Cu(1)	127.44(1) (2*)		
C(2)-N(1)-Cu(1)	113.52(1) (2*)		

Tab. A8: Bindungswinkel der Aminstickstoffe von **K6**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	123.01(2)	C(7)-N(5)-C(8)	121.89(2)
C(1)-N(2)-C(3)	120.20(2)	C(7)-N(5)-C(9)	121.24(2)
C(2)-N(2)-C(3)	115.48(2)	C(8)-N(5)-C(9)	115.19(2)
C(1)-N(3)-C(4)	121.01(2)	C(7)-N(6)-C(10)	122.07(2)
C(1)-N(3)-C(5)	122.22(2)	C(7)-N(6)-C(11)	122.41(2)
C(4)-N(3)-C(5)	114.94(2)	C(10)-N(6)-C(11)	114.58(2)

Tab. A9: Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations **K7**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	122.50(2)	C(7)-N(5)-C(8)	120.50(2)
C(1)-N(2)-C(3)	121.40(2)	C(7)-N(5)-C(9)	122.90(2)
C(2)-N(2)-C(3)	113.70(2)	C(8)-N(5)-C(9)	115.10(2)
C(1)-N(3)-C(4)	120.20(2)	C(7)-N(6)-C(10)	121.50(2)
C(1)-N(3)-C(5)	123.80(2)	C(7)-N(6)-C(11)	121.00(2)
C(4)-N(3)-C(5)	114.90(2)	C(10)-N(6)-C(11)	115.40(2)

Tab. A10: Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations **K8** in **K8[CuCl₂]**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	121.95(2)	C(1)-N(3)-C(4)	122.26(2)
C(1)-N(2)-C(3)	121.79(2)	C(1)-N(3)-C(5)	120.65(2)
C(2)-N(2)-C(3)	115.22(2)	C(4)-N(3)-C(5)	115.81(2)

Tab. A11: Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations **K8** in **K8[CuBr₂]**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	121.50(2)	C(1)-N(3)-C(4)	120.50(2)
C(1)-N(2)-C(3)	121.60(2)	C(1)-N(3)-C(5)	122.60(2)
C(2)-N(2)-C(3)	115.60(2)	C(4)-N(3)-C(5)	115.50(2)

Tab. A12: Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations **K8(I)** in **(K8)₂[Cu(SCN)₃]**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	123.10(3)	C(7)-N(5)-C(8)	120.50(3)
C(1)-N(2)-C(3)	121.10(3)	C(7)-N(5)-C(9)	121.70(4)
C(2)-N(2)-C(3)	114.80(3)	C(8)-N(5)-C(9)	116.70(3)
C(1)-N(3)-C(4)	119.90(3)	C(7)-N(6)-C(10)	122.00(3)
C(1)-N(3)-C(5)	122.00(3)	C(7)-N(6)-C(11)	121.90(3)
C(4)-N(3)-C(5)	116.90(3)	C(10)-N(6)-C(11)	114.90(3)

Tab. A13: Bindungswinkel der Aminstickstoffe des Komplexkations **K8(2)** in **(K8)₂[Cu(SCN)₃]**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)'-N(2)'-C(2)'	120.60(3)	C(7)'-N(5)'-C(8)'	120.10(3)
C(1)'-N(2)'-C(3)'	122.80(3)	C(7)'-N(5)'-C(9)'	123.00(3)
C(2)'-N(2)'-C(3)'	116.00(3)	C(8)'-N(5)'-C(9)'	115.10(3)
C(1)'-N(3)'-C(4)'	120.40(3)	C(7)'-N(6)'-C(10)'	123.50(3)
C(1)'-N(3)'-C(5)'	123.10(3)	C(7)'-N(6)'-C(11)'	121.30(3)
C(4)'-N(3)'-C(5)'	114.80(3)	C(10)'-N(6)'-C(11)'	114.70(3)

Tab. A14: Bindungswinkel der Aminstickstoffe von **K10**.

Bindungswinkel [°]			
C(1)-N(2)-C(2)	123.07(2)	C(1)-N(3)-C(4)	122.51(2)
C(1)-N(2)-C(3)	121.60(2)	C(1)-N(3)-C(5)	121.53(2)
C(2)-N(2)-C(3)	113.72(2)	C(4)-N(3)-C(5)	114.67(2)

Tab. A15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **KI**.

Strukturkennzeichen	n2286
Summenformel	C ₁₃ H ₁₉ Cl Cu N ₃ O ₂
Molmasse	348.30 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Gitterkonstanten	a = 11.0499(7) Å α = 90°. b = 21.4737(14) Å β = 117.736(4)°. c = 14.5037(7) Å γ = 90°.
Volume	3046.0(3) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	8
Dichte (berechnet)	1.519 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.613 mm ⁻¹
F(000)	1440
Kristallgröße	0.40 x 0.24 x 0.16 mm ³
θ-Messbereich	1.85 to 27.88°.
Indexbereich	-13<=h<=14, -28<=k<=28, -19<=l<=19
Zahl der gemessenen Reflexe	28762
Zahl der unabhängigen Reflexe	7273 [R(int) = 0.0260]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalenten
Transmission (Max. und Min.)	0.7823 und 0.5646
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	7273 / 0 / 371
Goodness-of-fit für F ²	1.034
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0727
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0762
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.483 und -0.291 e.Å ⁻³

Tab. A16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K2.

Strukturkennzeichen	n2350
Summenformel	C ₁₄ H ₁₉ Cu N ₄ O ₂ S
Molmasse	370.93 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 13.2316(16) Å α = 90°. b = 11.5463(14) Å β = 103.048(3)°. c = 11.2558(14) Å γ = 90°.
Volume	1675.2(4) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.471 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.439 mm ⁻¹
F(000)	768
Kristallgröße	0.32 x 0.19 x 0.18 mm ³
θ-Messbereich	1.58 to 27.88°.
Indexbereich	-17<=h<=17, -15<=k<=15, -14<=l<=14
Zahl der gemessenen Reflexe	15648
Zahl der unabhängigen Reflexe	3998 [R(int) = 0.0278]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.7817 und 0.6559
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	3998 / 0 / 204
Goodness-of-fit für F ²	1.040
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0709
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0748
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.383 und -0.238 e.Å ⁻³

Tab. A17: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K3.

Strukturkennzeichen	n2412
Summenformel	C ₂₃ H ₃₈ Cu N ₁₁ S
Molmasse	564.24 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 13.6624(17) Å α = 90°. b = 20.491(3) Å β = 111.257(3)°. c = 10.7863(14) Å γ = 90°.
Volume	2814.3(6) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.332 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.883 mm ⁻¹
F(000)	1192
Kristallgröße	0.26 x 0.20 x 0.18 mm ³
θ-Messbereich	1.88 to 27.88°.
Indexbereich	-16<=h<=17, -24<=k<=26, -14<=l<=14
Zahl der gemessenen Reflexe	26524
Zahl der unabhängigen Reflexe	6705 [R(int) = 0.0418]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8572 und 0.8028
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	6705 / 0 / 337
Goodness-of-fit für F ²	1.024
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0964
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1049
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.421 und -0.352 e.Å ⁻³

Tab. A18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K4.

Strukturkennzeichen	n2396
Summenformel	C ₂₄ H ₃₄ Cu ₂ N ₁₂ S ₂
Molmasse	681.83 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 8.9431(13) Å α = 90°. b = 12.2038(18) Å β = 94.960(3)°. c = 13.709(2) Å γ = 90°.
Volume	1490.6(4) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	1.519 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.604 mm ⁻¹
F(000)	704
Kristallgröße	0.42 x 0.23 x 0.20 mm ³
θ-Messbereich	2.24 to 27.88°.
Indexbereich	-10<=h<=11, -16<=k<=16, -17<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	13589
Zahl der unabhängigen Reflexe	3542 [R(int) = 0.0367]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.7397 und 0.5522
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	3542 / 0 / 185
Goodness-of-fit für F ²	1.027
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0920
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0964
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.605 und -0.263 e.Å ⁻³

Tab. A19: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K5.

Strukturkennzeichen	n2206
Summenformel	C ₂₆ H ₄₀ Cl ₂ Cu N ₁₂
Molmasse	655.14 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 8.8388(11) Å α = 63.984(2)°. b = 9.7649(12) Å β = 85.633(2)°. c = 9.9643(12) Å γ = 80.925(2)°.
Volume	763.18(16) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	1
Dichte (berechnet)	1.425 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.930 mm ⁻¹
F(000)	343
Kristallgröße	0.37 x 0.30 x 0.19 mm ³
θ-Messbereich	2.27 to 27.87°.
Indexbereich	-11≤h≤11, -12≤k≤12, -13≤l≤13
Zahl der gemessenen Reflexe	7278
Zahl der unabhängigen Reflexe	3617 [R(int) = 0.0152]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8431 und 0.7248
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	3617 / 0 / 192
Goodness-of-fit für F ²	1.048
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0705
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0726
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.374 und -0.232 e.Å ⁻³

Tab. A20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K6.

Strukturkennzeichen	n2278
Summenformel	C ₂₇ H ₄₁ Cu ₂ I ₂ N ₇ S ₂
Molmasse	908.67 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 11.6602(6) Å α = 90°. b = 12.1758(6) Å β = 93.5350(10)°. c = 23.9779(12) Å γ = 90°.
Volume	3397.7(3) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.776 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.221 mm ⁻¹
F(000)	1792
Kristallgröße	0.25 x 0.22 x 0.21 mm ³
θ-Messbereich	1.70 to 27.88°.
Indexbereich	-15<=h<=14, -16<=k<=16, -31<=l<=28
Zahl der gemessenen Reflexe	31718
Zahl der unabhängigen Reflexe	8099 [R(int) = 0.0259]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.5511 und 0.4998
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	8099 / 0 / 370
Goodness-of-fit für F ²	1.030
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0494
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0510
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.601 und -0.351 e.Å ⁻³

Tab. A21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K7[BPh₄]**.

Strukturkennzeichen	n2349
Summenformel	C ₄₉ H ₅₈ B Cu N ₆ S ₂
Molmasse	869.48 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 16.6355(18) Å α = 90°. b = 19.466(2) Å β = 90.053(3)°. c = 13.8059(15) Å γ = 90°.
Volume	4470.7(8) Å ³
Formeleinheit pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.292 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.623 mm ⁻¹
F(000)	1840
Kristallgröße	0.37 x 0.20 x 0.17 mm ³
Θ-Messbereich	1.05 to 27.88°.
Indexbereich	-21<=h<=20, -25<=k<=25, -18<=l<=18
Zahl der gemessenen Reflexe	42767
Zahl der unabhängigen Reflexe	10659 [R(int) = 0.0628]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.9014 und 0.8021
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	10659 / 0 / 541
Goodness-of-fit für F ²	1.023
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0872
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0586, wR2 = 0.0937
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.786 und -0.370 e.Å ⁻³

Tab. A22: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K8[CuCl₂]**.

Strukturkennzeichen	n2323
Summenformel	C ₂₄ H ₃₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	670.69 g/mol
Messtemperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2/n
Gitterkonstanten	a = 12.328(3) Å α = 90°. b = 10.490(2) Å β = 120.951(16)°. c = 13.134(2) Å γ = 90°.
Volume	1456.6(5) Å ³
Formeleinheit pro Elementarzelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	1.529 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.812 mm ⁻¹
F(000)	692
Kristallgröße	0.43 x 0.12 x 0.04 mm ³
θ-Messbereich	1.93 to 27.87°.
Indexbereich	-16<=h<=16, -13<=k<=13, -17<=l<=17
Zahl der gemessenen Reflexe	13035
Zahl der unabhängigen Reflexe	3473 [R(int) = 0.0422]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.9311 und 0.5096
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	3473 / 0 / 169
Goodness-of-fit für F ²	1.044
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0755
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0803
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.555 und -0.342 e.Å ⁻³

Tab. A23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K8[CuBr₂]**.

Strukturkennzeichen	n2317
Summenformel	C ₂₄ H ₃₆ Br ₂ Cu ₂ N ₆ S ₂
Molmasse	759.61 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2/n
Gitterkonstanten	a = 12.3046(8) Å α = 90°. b = 10.5995(7) Å β = 115.448(1)°. c = 12.6670(8) Å γ = 90°.
Volume	1491.77(17) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	1.691 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.269 mm ⁻¹
F(000)	764
Kristallgröße	0.48 x 0.21 x 0.16 mm ³
θ-Messbereich	1.92 to 27.87°.
Indexbereich	-16<=h<=15, -13<=k<=13, -15<=l<=16
Zahl der gemessenen Reflexe	13741
Zahl der unabhängigen Reflexe	3565 [R(int) = 0.0233]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.5483 und 0.2338
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	3565 / 0 / 169
Goodness-of-fit für F ²	1.050
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0823
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0855
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.590 und -0.602 e.Å ⁻³

Tab. A24: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung $(K8)_2[Cu(SCN)_3]$.

Strukturkennzeichen	n2339
Summenformel	$C_{53} H_{75} Cu_3 N_{16} S_7$
Molmasse	1351.33
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Gitterkonstante	$a = 25.402(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 12.8279(17)$ Å $\beta = 112.713(4)^\circ$. $c = 21.353(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	6418.4(15) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	4
Dichte (berechnet)	1.398 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.261 mm ⁻¹
F(000)	2816
Kristallgröße	0.19 x 0.18 x 0.10 mm ³
θ-Messbereich	0.87 to 27.88°.
Indexbereich	-33<=h<=33, -16<=k<=16, -28<=l<=26
Zahl der gemessenen Reflexe	59934
Zahl der unabhängigen Reflexe	15284 [R(int) = 0.0877]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetrieäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8843 und 0.7956
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	15284 / 1 / 739
Goodness-of-fit für F ²	1.001
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1110
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.1134, wR2 = 0.1336
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.972 und -0.557 e.Å ⁻³

Tab. A25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung K9.

Strukturkennzeichen	n2405
Summenformel	C ₁₉ H ₂₁ Cu N O ₅ S ₂
Molmasse	471.03 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 10.5260(14) Å α = 72.214(2)°. b = 10.5853(14) Å β = 82.154(2)°. c = 10.9537(14) Å γ = 62.169(2)°.
Volume	1027.7(2) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	2
Dichte (berechnet)	1.522 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.296 mm ⁻¹
F(000)	486
Kristallgröße	0.24 x 0.20 x 0.17 mm ³
θ-Messbereich	1.95 to 27.87°.
Indexbereich	-13<=h<=13, -13<=k<=13, -14<=l<=14
Zahl der gemessenen Reflexe	9835
Zahl der unabhängigen Reflexe	4877 [R(int) = 0.0165]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.8098 und 0.7462
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	4877 / 0 / 257
Goodness-of-fit für F ²	1.043
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0662
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0677
Restelektronendichte (Max. und Min.)	0.487 und -0.341 e.Å ⁻³

Tab. A26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung der Verbindung **K10**.

Strukturkennzeichen	n2268
Summenformel	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₂ Co N ₃ O ₂
Molmasse	379.14 g/mol
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 28.387(2) Å α = 90°. b = 9.0444(7) Å β = 115.588(2)°. c = 14.6202(12) Å γ = 90°.
Volume	3385.5(5) Å ³
Formeleinheiten pro Elementarzelle (Z)	8
Dichte (berechnet)	1.488 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.335 mm ⁻¹
F(000)	1560
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.06 mm ³
θ-Messbereich	1.59 to 27.88°.
Indexbereich	-37<=h<=37, -11<=k<=11, -18<=l<=19
Zahl der gemessenen Reflexe	15589
Zahl der unabhängigen Reflexe	4035 [R(int) = 0.0364]
Absorptionskorrektur	Semiempirisch über Symmetriäquivalente
Transmission (Max. und Min.)	0.9242 und 0.6901
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F ²
Daten / Restraints / Variablen	4035 / 0 / 195
Goodness-of-fit für F ²	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0763
R-Werte (sämtl. Daten)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0819
Restelektronendichte	0.368 und -0.276 e.Å ⁻³
