

Strukturelle, elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen von bioinspirierten Modellkomplexen mit N,S-Liganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines

Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Johannes Michael Schnödt
aus Mainburg

Hauptberichter:	Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Mitberichter:	Prof. Dr. Thomas Schleid
Prüfungsvorsitzende:	Prof. Dr. Sabine Laschat
Tag der mündlichen Prüfung:	06.12.2010

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2010

Für meine Familie

„Realität wird durch Beobachtung geschaffen!“

(Niels Bohr)

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

(Albert Einstein)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2007 bis Mai 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kaim möchte ich für die interessante Aufgabenstellung, die zahlreichen Anregungen, sein großes wissenschaftliches Interesse sowie seine stete Diskussionsbereitschaft danken.

Ferner danke ich,

- Frau Dr. Monika Sieger für Anregungen und die stetige Diskussionsbereitschaft,
- Frau Dr. Brigitte Schwederski, Herrn Dr. Biprajit Sarkar und Frau Dipl.-Chem. Lisa Steudle für ESR-Messungen und die stetige Diskussionsbereitschaft.
- Frau Dr. Sabine Strobel, Herrn Dr. Ingo Hartembach sowie Prof. Dr. Cheng-Yong Su von der Sun-Yat-Sen-University in Guangzhou (China) für die Durchführung von kristallographischen Messungen sowie Kristallstrukturberechnungen,
- Herrn Dr.-Ing. Jan Fiedler für UV/Vis/NIR- und IR-spektroelektrochemische Messungen,
- Herrn Prof. Dr. Jorge Manzur für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit in Stuttgart,
- MSc Katrin Wohlbold und Dipl.-Ing. (FH) Joachim Trinkner für die Aufnahme von Massenspektren,
- Frau Katharina Török für die Messung von NMR-Spektren und Frau Barbara Förtsch für die Durchführung von Elementaranalysen,
- den Praktikanten (besonders Dipl.-Chem. Christoph Reiter) für die gute Mitarbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Chem. Michael Krafft und Herrn Dipl.-Chem. Thomas Scherer für die Hilfsbereitschaft und stetige Diskussionsbereitschaft. Ferner möchte ich mich bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Sarkar bedanken.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie (besonders Herrn Dr. Jörg Bauchert, Herrn Dr. Oliver Janka, Frau Dr. Marion Schäfer). Besonders möchte ich dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Kaim (speziell Herrn Dr. Atanu Das, Herrn Dr. Markus Leboschka, Frau Dipl.-Chem. Angela Winkelmann und Frau Dipl.-Chem. Anita Drozd) für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die gemeinsamen Erlebnisse danken.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 706) und dem Fond der Chemischen Industrie danken.

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	1
2.	Einleitung	13
3.	Chelatbildung und Verbrückung von Zn^{II}-Zentren durch vierzählige NSSN-Liganden	23
3.1	Einleitung	23
3.2	Synthese und Charakterisierung der Zink-Komplexe	24
3.3	Zusammenfassung	30
4.	Cu^I-Komplexe mit NSSN-Liganden	31
4.1	Einleitung	31
4.2	Synthese und Charakterisierung des Komplexes [Cu(bmbdh)](ClO ₄) (5)	33
4.3	Synthese und Charakterisierung der Komplexe [Cu(bmdhp)](ClO ₄) (6) und [Cu(bmdhp)](SO ₃ CF ₃) (7)	35
4.4	Elektrochemie	42
4.5	UV/Vis-Spektroelektrochemie und ESR-Spektroelektrochemie	46
4.6	Reaktivität gegenüber Disauerstoff	49
4.7	Zusammenfassung	50
5.	Ruthenium- und Platin-Komplexe mit den Liganden bmdhp und dml	53
5.1	Einleitung	53

5.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe 8 und 10	55
5.3	Synthese und Charakterisierung von [Pt(bmdhp)Cl ₂] (11)	65
5.4	Elektrochemie.....	69
5.5	Spektroelektrochemie	72
5.6	Zusammenfassung	79
6.	Komplexe mit NNS-Liganden	81
6.1	Einleitung	81
6.2	Synthesen und Charakterisierung der Cu ^I -Komplexe	83
6.2.1	Synthese und Charakterisierung von [Cu(pmtpm)(CH ₃ CN)](ClO ₄) (14)	83
6.2.2	Synthese und Charakterisierung von [Cu(pmtpm)(PPh ₃) ₂](ClO ₄) (15).....	86
6.2.3	Synthese und Charakterisierung von [Cu(pmtpm) ₂](BF ₄) (16) und [Cu(pbtpm) ₂](ClO ₄) (17)	91
6.3	Elektrochemie.....	95
6.4	UV/Vis- und ESR-Spektroelektrochemie.....	103
6.5	Reaktivität der Cu ^I -Komplexe gegenüber Disauerstoff	107
6.6	Zusammenfassung	108
7.	Cu^I- und Cu^{II}-Komplexe mit imidazolhaltigen Ligandensystemen.....	111
7.1	Einleitung	111
7.2	Synthese.....	113
7.2.1	Synthese und Charakterisierung der Liganden tia (18), btia (19) und tbia (20).....	113
7.2.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe [Cu(tia) ₂](BF ₄) (21) und [Cu(tia) ₂](BF ₄) ₂ (22).....	116

7.2.3	Synthese und Charakterisierung des Komplexes [Cu(btia)(CH ₃ CN)](ClO ₄) (23).....	121
7.2.4	Synthese und Charakterisierung des Komplexes [Cu(tbia)](ClO ₄) (24).....	123
7.3	Elektrochemie der Komplexe 21 , 22 , 23 und 24	126
7.4	Spektroelektrochemie.....	131
7.5	Reaktivität gegenüber Disauerstoff.....	136
7.6	Zusammenfassung.....	138
8.	Experimenteller Teil	141
8.1	UV/Vis-Setup.....	141
8.1.1	Einleitung.....	141
8.1.2	Aufbau und Messbeispiele.....	141
8.2	Geräte und Methoden.....	147
8.3	Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel.....	148
8.4	Synthesen.....	149
8.4.1	Modifizierte Synthese eines bekannten Liganden.....	149
8.4.2	Synthesen neuer Liganden.....	150
8.4.3	Komplexsynthesen.....	151
8.5	Kristallographische Daten.....	160
9.	Literatur	167
10.	Anhang	175

Abkürzungsverzeichnis

α	Winkel
Å	Angström
ber.	berechnet
bmbdh	1,6-Bis(<i>N</i> -methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan
bmdhp	1,7-Bis(<i>N</i> -methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan
bpy	2,2'-Bipyridin
btia	<i>N</i> -Benzyl-2-ethylthio- <i>N</i> (1-methyl-imidazol-2-yl)methylethanamin
C	Kohlenstoff
CT	Charge Transfer
Cu	Kupfer
CV	Cyclovoltammetrie
Cys ⁻	Cystein
d	Dublett
DbM	Dopamin- β -Monooxygenase
δ	chemische Verschiebung
DFT	density functional theory
ΔE	Peakpotentialabstand
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	<i>NN</i> -Dimethylformamid
ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ESR	Elektronenspinresonanz
E_{pa}	anodisches Peakpotential
E_{pc}	kathodisches Peakpotential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
fac	facial
FeCp ₂	Ferrocen
FeCp ₂ ⁺	Ferrocenium
g	g-Faktor
h	Stunde

H _{AB}	elektronische Kopplungsparameter
His	Histidin
Hz	Herz
I _{pa}	anodischer Peakstrom
I _{pc}	kathodischer Peakstrom
IR	Infrarotspektroskopie
J	NMR-Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Ligand
LMCT	Ligand-Metall-Charge-Transfer
λ	Wellenlänge
M	Molarität, mol/Liter
m	Multiplett
mer	meridional
Met	Methionin
Me	Methyl
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
mmb	1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1 <i>H</i> -benzimidazol
ν	Signalfrequenz
NIR	nahes Infrarot
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTTLE cell	Optically Transparent Thin Layer Electrochemical cell
Ox	Oxidation
PAM	Peptidylglycin-α-amidierende-Monooxygenase
pbtpm	2-Pyridyl- <i>N</i> -(2'-benzylthiophenyl)-methylenimin
PHM	Peptidylglycin-α-hydroxilierende Monooxygenase
pmtpm	2-Pyridyl- <i>N</i> -(2'-methylthiophenyl)-methylenimin
PPh ₃	Triphenylphosphan
ppm	parts per million
Pt	Platin
Red	Reduktion
Ru	Ruthenium
s	Sekunde

s	Singulett
t	Triplett
tbia	2-(Ethylthio)- <i>N,N</i> -bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin
THF	Tetrahydrofuran
tia	2-Ethylthio- <i>N</i> -(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Signalbereich
vs.	gegen
Zn	Zink

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau von Modellkomplexen aktiver Zentren von Cu-haltigen Metalloproteinen, die eine gemischte *N*- und *S*-Ligandensphäre aufweisen. Im Speziellen sind die rein elektronenübertragenden blauen Cu-Proteine (Typ1-Cu-Zentren) wie das Plastocyanin, das eine *NSSS*-Ligandensphäre (His, His, Cys, Met) am Cu^{II} aufweist sowie die oxygenierenden Enzyme Peptidylglycin- α -hydroxilierende Monooxygenase (PHM) und Dopamin- β -Monooxygenase (D β M) mit einer *NNS*-Umgebung (His, His, Met) am Cu^{I} -Zentrum von Interesse. Zur Modellierung wurden bioinspirierte Liganden mit *N*-Donoren wie Benzimidazol, Imidazol und Pyridin statt Histidin sowie einem Thioether-*S*-Donor statt Methionin und Cystein verwendet. Die Komplexe mit diesen *N*- und *S*-haltigen Liganden sollten auf ihre strukturellen Eigenschaften hin untersucht und das redoxaktive Verhalten und die Reaktivität gegenüber Disauerstoff getestet werden.

Im **Kapitel 2** wurde der Frage nachgegangen, wie sich die unterschiedlich langen Thioetherbrücken der *NSSN*-Liganden 1,6-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan (bmbdh) und 1,7-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (bmdhp) in ihren Koordinationsflexibilitäten unterscheiden.

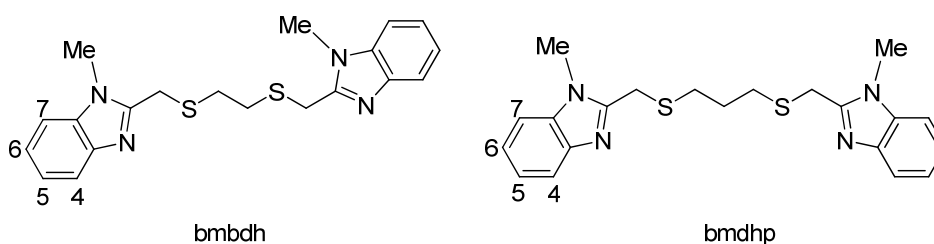


Abbildung 1. Liganden bmbdh und bmdhp.

Dazu wurde zunächst das redox-inaktive Zn^{2+} -Ion als Zentralatom verwendet. Eine *N*- und *S*-Koordination am Zn^{2+} hat seit der Aufklärung der Koordinationsumgebung der formgebenden Zn^{2+} -Ionen in Zink-Finger-Proteinen viel Aufmerksamkeit erfahren.

Für die beiden Komplexe $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]^+$ und $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ wurde eine annähernd oktaedrische Koordination gefunden, welche aufgrund der langen Zn-S(Thioether)-Abstände von 2.6 Å, im Vergleich zu den klassischen Zink-Finger-Proteinen und ihren Modellen mit üblicherweise kurzen Zn-S(Thiolat)-Abständen von 2.3 Å, toleriert wird. Diese Verbindungen zeigen unterschiedliche

Aggregation, wobei beiden Strukturen eine cis-Anordnung des Wassers und des Triflat-Liganden gemeinsam ist.

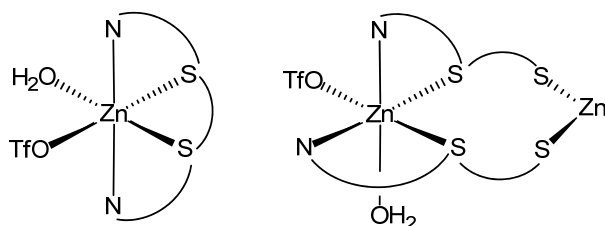


Abbildung 2. Koordinationsanordnung der Verbindungen $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (links) und $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (rechts).

Für die Einkernverbindung erweist sich eine fac/fac-Koordinationsweise aus *NNS* und *SSN* als günstig. In der Zweikernverbindung fungiert der Ligand *bmdhp* als bis(zweizählige)-Brücke (**Abbildung 2**), die beiden unabhängigen *NS*-Donorpaare binden in cis-Position, womit von einer all-cis-Situation gesprochen werden kann.

In **Kapitel 3** wurden die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ und $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ vorgestellt. Es bestand das Interesse an einem Cu^{I} -System, welches aus elektrochemischer Sicht die Elektronentransfer-Prozesse reduzierter Typ1-Cu-Zentren nachahmt und hohe Stabilität gegenüber O_2 aufweist.

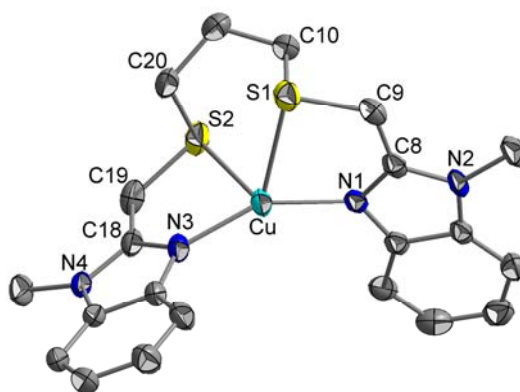


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ im Kristall der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$, ohne Bezifferung der Benzimidazolgruppen.

Die Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ zeigt $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-S}(\text{Thioether})$ -Bindungslängen von 2.64 Å; die $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow d_{\text{S}}$ -Rückbindungsanteile senken die Elektronendichte am Cu^{I} -Zentrum. Die stark verzerrte *NSSN*-Koordination am Cu^{I} -Ion begünstigt den elektrochemisch induzierten Wechsel zur annähernd quadratisch planaren *NSSN*-Umgebung in der Cu^{II} -Form. Beide Cu^{I} -Verbindungen zeigen trotz geringer Freiheitsgrade zumindest bei

Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s einen raschen Elektronentransfer, das Halbstufenpotential des Komplexes $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ liegt um 360 mV tiefer als für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$. Die Stabilisierung gegenüber Sauerstoff ist in beiden Fällen durch den Chelateffekt und die mögliche Rückbindung zum Schwefel gelungen. $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ zeigt auch nach Tagen an Luft keine Veränderungen, $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ weist trotz geringerer Elektronendichte am Cu^{I} -Ion nach 24 Stunden leichte Grünfärbung auf. Eine Korrelation zwischen elektrochemischer und Sauerstoff-Oxidation konnte somit nicht gefunden werden. Aus elektrochemischer Sicht stellen beide Cu^{I} -Komplexe Modelle für einen nahezu ungehemmten Elektronentransfer in Typ1-Cu-Zentren dar.

Kapitel 4 beinhaltet einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der Flexibilität und Bindungsmodi des Liganden bmdhp mit den Komplexen $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2]$ und $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$. Dieses Mal galt die Aufmerksamkeit auch dem elektronischen Einfluss auf einen Co-Liganden, wie das mit einer α -Carbonylpyrazin-Einheit koordinierende 1,3-Dimethylumazin in der Verbindung $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$. Am Ru^{II} -Zentrum der isomerenreinen Verbindung $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ wird die sechsfach-Koordination von einem cis-ständigen Chlorid und S-DMSO komplettiert. Die Struktur kann als eine fac/mer *NSSN*-Koordination beschrieben werden. Die unterschiedliche Umgebung der CH_2S -Protonen (C9 und C19 in **Abbildung 4**) wird auch in der Aufspaltung in AB-Systeme im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sichtbar.

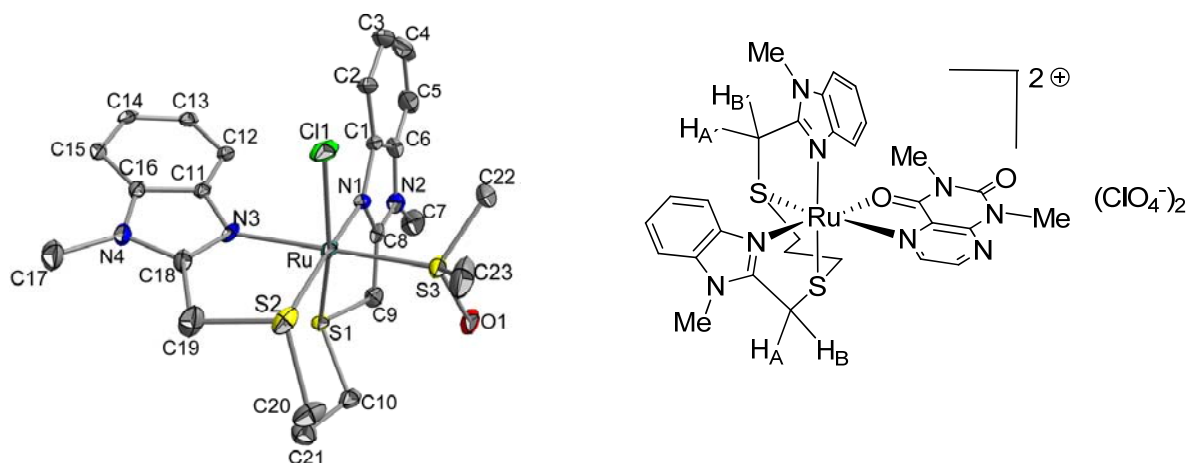


Abbildung 4. Molekülstruktur des Kations $[\text{Ru}(\text{bmdhp})\text{Cl}(\text{DMSO})]^+$ im Kristall der Verbindung $[\text{Ru}(\text{bmdhp})\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{Cl} \cdot 3/2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und Strukturvorschlag für die Verbindung $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$.

Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$ findet man eine Aufspaltung der CH_2S -Protonen in AB-Systeme, was zum Strukturvorschlag (**Abbildung 4**) führt. Die

Cyclovoltammetrie zeigt eine nahezu reversibel verlaufende Ru^{II} -zentrierte Oxidation sowie eine reversible 1,3-Dimethylumazin-zentrierte Reduktion. Während im Falle der Ru^{II} -Verbindung der Ligand bmdhp eine *NSSN*-Koordination zeigt, weist er am elektronenreichen Pt^{II} lediglich eine *NN*-Koordination auf. Die freien Stellen am quadratisch planar koordinierten d^8 -Zentrum werden von zwei trans-ständigen Chloriden eingenommen. Die Ursache für die Zweizähnnigkeit kann der zu kurze Abstand zwischen den Benzimidazoleinheiten und dem Thioether sein.

Kapitel 5 beinhaltet die strukturelle und elektrochemische Untersuchung von Cu^{I} -Komplexen mit den kleinen, vom Cu_B -Zentrum der PHM inspirierten *NNS*-Liganden 2-Pyridyl-*N*-(2'-methylthiophenyl)-methylenimin (pmtpm) und 2-Pyridyl-*N*-(2'-benzylthiophenyl)-methylenimin (pbtpm). Der Komplex $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ weist trotz Koordination des Lösungsmittelmoleküls Acetonitril einen nahezu reversiblen Elektronentransfer in Dichlormethan auf. Die strukturelle Untersuchung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ zeigt eine *NN*-Koordination des *NNS*-Liganden pmtpm. Die Komplexe $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]\text{BF}_4$ und $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2]\text{ClO}_4$ weisen keine Koordination des Thioethers, im Gegensatz zur literaturbekannten Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ auf. Begünstigt durch die mögliche Koordination des Schwefels an fünfter Koordinationsstelle der elektrochemisch erzeugten Cu^{II} -Form zeigen beide Verbindungen einen raschen, reversiblen Elektronentransfer bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten in der Cyclovoltammetrie (**Abbildung 5**, rechts).

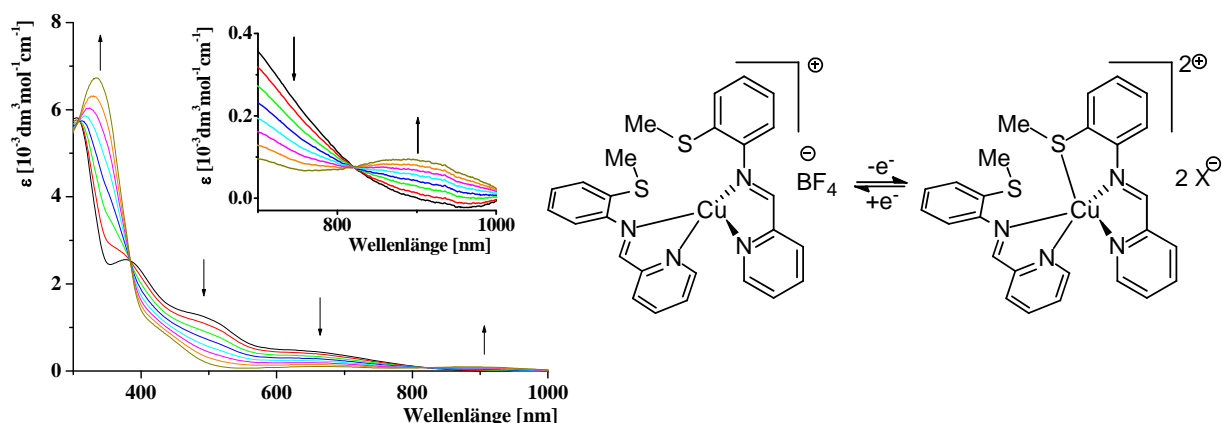


Abbildung 5. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]\text{BF}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie Reaktionsschema der Oxidation (rechts).

Im UV/Vis-Spektrum der elektrochemisch erzeugten Cu^{II} -Spezies findet sich ein LMCT-Übergang bei 344 nm ($\epsilon = 6750 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (**Abbildung 5**), was eine Koordination des

Schwefels belegt. Nur Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ zeigt Reaktivität gegenüber O_2 , allerdings erst bei Raumtemperatur und über einen Zeitraum von 30 Minuten.

In **Kapitel 6** wurden die neuartigen Thioether- und Imidazolhaltigen Scorpionatliganden 2-Ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tia), *N*-Benzyl-2-ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (btia) und 2-(Ethylthio)-*N,N*-bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tbia) entwickelt, und das Verhalten der entsprechenden Cu^{I} -Komplexe untersucht. Der Ligand tia führt trotz eines $\text{NN}^{\text{H}}\text{S}$ -Donor-Systems in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ zu einer Stabilisierung des elektrochemischen Redoxprozesses. Die Struktur des Produkts $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (**Abbildung 6**) aus der Reaktion mit O_2 bei 25°C zeigt eine quadratisch-bipyramidale Koordination am Cu^{II} mit zwei axialen S-Koordinationen. Die ESR-Spektren der elektrochemisch generierten und synthetisch erzeugten Verbindung weisen auf Ähnlichkeiten in der Koordinationssphäre hin (**Abbildung 6**).

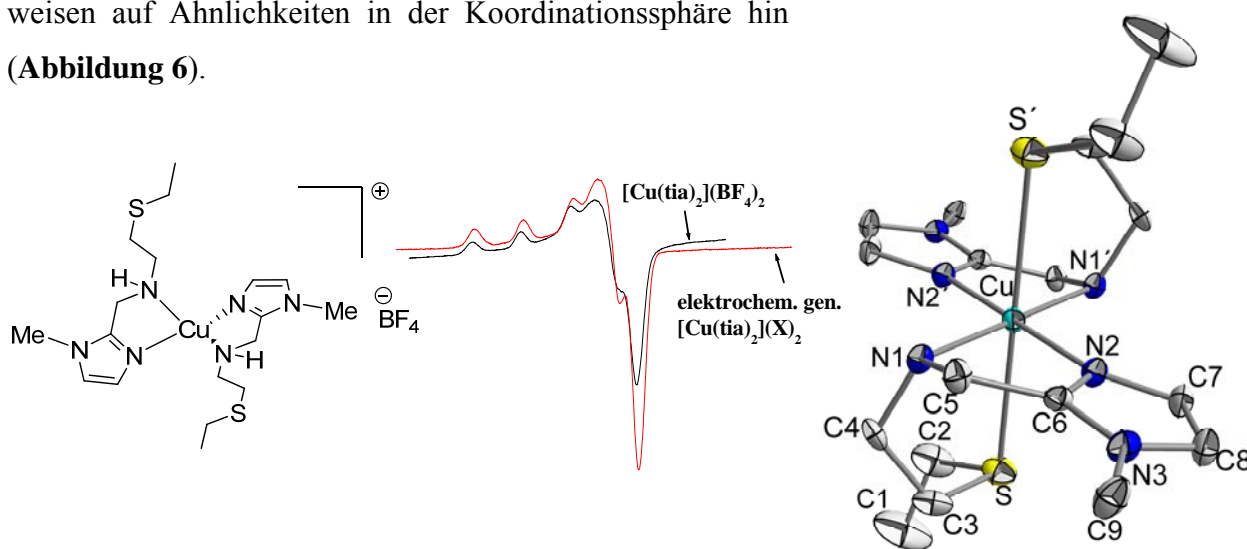


Abbildung 6. Strukturvorschlag der Verbindung $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (links), Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{tia})_2]^{2+}$ des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$; die Bezifferung der Imidazolringe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben (rechts); ESR Spektren von $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (schwarz) und oxidiertem $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (rot).

Die cyclovoltammetrischen Messungen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{btia})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ zeigen kinetische Limitierung, was für eine schwierigere Umorientierung im Vergleich zur Verbindung $[\text{Cu}(\text{tbia})](\text{ClO}_4)$ spricht.

Die Komplexe $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ und $[\text{Cu}(\text{btia})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ zeigen bei -70°C Reaktivität gegenüber O_2 , allerdings wurden keine Zwischenstufen detektiert.

Summary

During the course of this thesis model complexes of active sites of copper containing proteins showing a mixed N,S ligand sphere were investigated. The focus was on blue copper proteins (type1 Cu), like plastocyanine, coordinated by two histidine, one cysteine and one methionine, as well as on oxygenating enzymes like peptidylglycine- α -hydroxylating monooxygenase with a *NNS* (two histidine, one methionine) ligand sphere. Bioinspired *N*-donor ligands like benzimidazole, imidazole and pyridine instead of histidine, as well as thioether ligands instead of methionine and cysteine have been used to model the active sites. Structural characteristics, electrochemical redox properties and reactivity towards dioxygen were to be investigated.

In **chapter 2** two *NSSN*-ligand systems 6-bis(*N*-methylbenzimidazole-2-yl)-2,5-dithiahexene (bmbdh) and 1,7-bis(*N*-methylbenzimidazole-2-yl)-2,6-dithiaheptane (bmdhp) were studied regarding their flexibility depending on the length of the oligomethylene spacer.

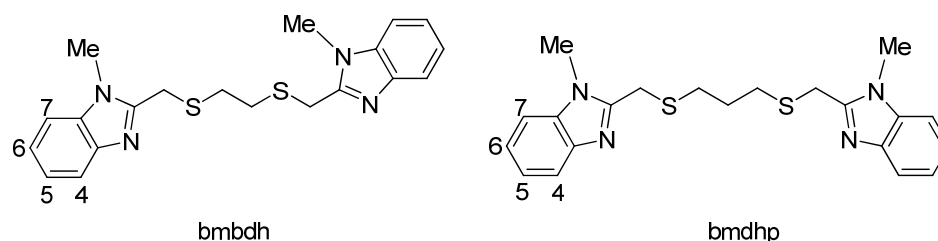


Figure 1. *NSSN*-ligands bmbdh and bmdhp.

As a first approach the redox inactive Zn^{2+} ion was used as the central atom, because *NSSN*-ligation has received much attention since zinc finger proteins were discovered to contain modular motifs (“fingers”) involving two neutral histidine-N and two anionic cysteine-S coordinated to zinc. For both complexes $[Zn(bmbdh)(H_2O)(\eta^1-SO_3CF_3)](SO_3CF_3)$ and $\{[Zn(\mu-bmdhp)(H_2O)(\eta^1-SO_3CF_3)]_2\}(SO_3CF_3)_2$ approximately octahedrally configured Zn^{2+} was found. The hexacoordination was facilitated by rather long Zn-S(thioether) distances of 2.6 Å in contrast to the typically short Zn-S(thiolate) bonds of 2.3 Å in classical zinc-finger proteins and models. These two compounds show different degrees of aggregation but the aqua ligand and one triflate-ligand occupy cis position in both structures.

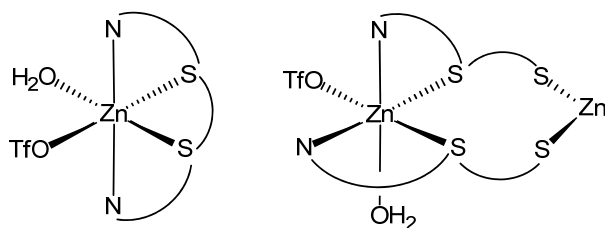


Figure 2. Coordination arrangement for $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (left) and $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (right).

For the mononuclear complex $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ a *fac/fac-NNS/SSN*-arrangement was found, whereas the ligand *bmdhp* in the dinuclear complex $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ acts as a bis(bidentate) bridge and the two independent *N,S*-chelates from two *bmdhp* molecules bind in a *cis* position (all-*cis* situation).

In **chapter 3** the complexes $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ are described. The intention was to create a Cu^{I} system to mimic the electron transfer process of reduced type1-Cu centers and to increase its stability towards dioxygen.

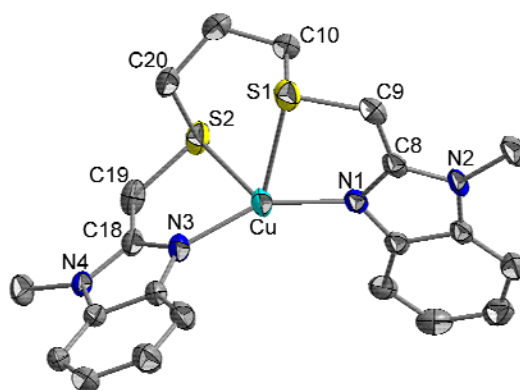


Figure 3. Molecular structure of $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ in the crystal of the complex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$, numbering of the benzimidazole groups is not shown.

The crystal structure shows a $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-S}(\text{thioether})$ distance of 2.64 Å; the $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow d_{\text{s}}$ backdonation decreases the electron density of the Cu center. The distorted *NSSN* coordination of the Cu^{I} ion enhances the electrochemically induced change to the approximately square planar *NSSN* environment of the Cu^{II} species. Both compounds show a rapid electron transfer process at least for a slow scan rate of 20 mV/s in spite of chelate effects of the tetradentate ligands. The compound $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ features a half potential that is 360 mV smaller than that of the complex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$. In both cases the stability towards dioxygen is a result of the

chelate effect and the backdonation to the thioether. For the compound $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ there was no color change detectable after a few days exposure to air, in contrast the complex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ shows a light green color after 24 hours indicating decomposition. Hence it was not possible to observe a correlation between electrochemical oxidation potential and reactivity towards dioxygen. From an electrochemical point of view, both complexes are model systems to mimic the uninhibited electron transfer process in type 1-Cu centers.

Chapter 4 describes a further investigation of the flexibility and coordination characteristics of the ligand bmdhp in complexes with Pt^{II} and Ru^{II} , $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$. The attention was also to be focused on the study of the electrochemical influence on the co-ligand 1,3-dimethylumazine in the compound $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$. The hexacoordination of Ru^{II} in the complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ is completed by S-DMSO and a chloride in cis-position. The coordination of the obtained structure can be described as fac/mer combination; various environments made the CH_2S protons (C9 and C10 in **Figure 4**) split to AB systems in ^1H -NMR-spectroscopy.

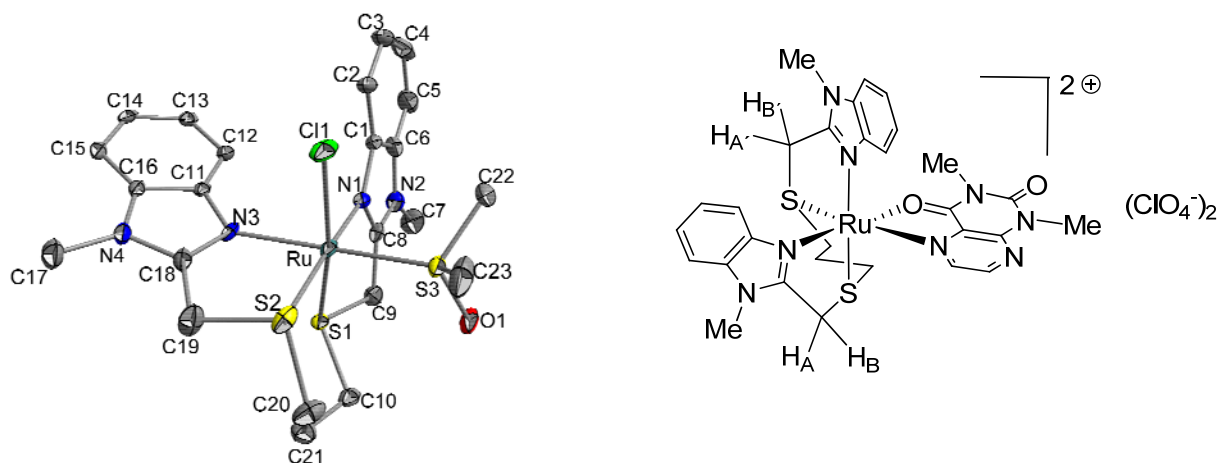


Figure 4. Molecular structure of $[\text{Ru}(\text{bmdhp})\text{Cl}(\text{DMSO})]^+$ in the crystal of the complex $[\text{Ru}(\text{bmdhp})\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{Cl}\cdot 3/2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ and proposed structure for the compound $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$.

Detecting a split signal for the CH_2S protons in $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$ as well leads to the postulated structure (**Figure 4**). Cyclovoltammetry shows an approximately reversible Ru^{II} -centered oxidation as well as a reversible 1,3-dimethylumazine centered reduction. In contrast to Ru^{II} , where bmdhp acts as a tetradentate NSSN -ligand, the ligand exhibits a bidentate NN -coordination in the complex $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2]$.

The arrangement of the square planar Pt^{II} ion is completed by ligation of two chloride ligands in trans position, where the short chain between thioether and benzimidazole can be considered as reason for the bidentate coordination of bmdhp.

Chapter 5 deals with the electrochemical investigation of Cu^{I} complexes with the small *NNS*-ligands 2-pyridyl-*N*-(2'-methylthiophenyl)-methyleneimine (pmtpm) and 2-pyridyl-*N*-(2'-benzylthiophenyl)-methyleneimine (pbtpm), inspired from the Cu_B active site of PHM. In spite of coordinating acetonitrile in the complex $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ approximately reversible electron transfer takes place in dichloromethane. The structure of the compound $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ shows only *NN*-coordination of the possibly *NNS* coordinating ligand pmtpm. In the complexes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]\text{BF}_4$ and $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2]\text{ClO}_4$ no thioether coordination was observed in contrast to the Cu^{II} compound $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[1] known from literature. In both Cu^{I} complexes the potential thioether ligation in electrochemically induced Cu^{II} complexes favors rapid and reversible electron transfer at different scan rates (**Figure 5**).

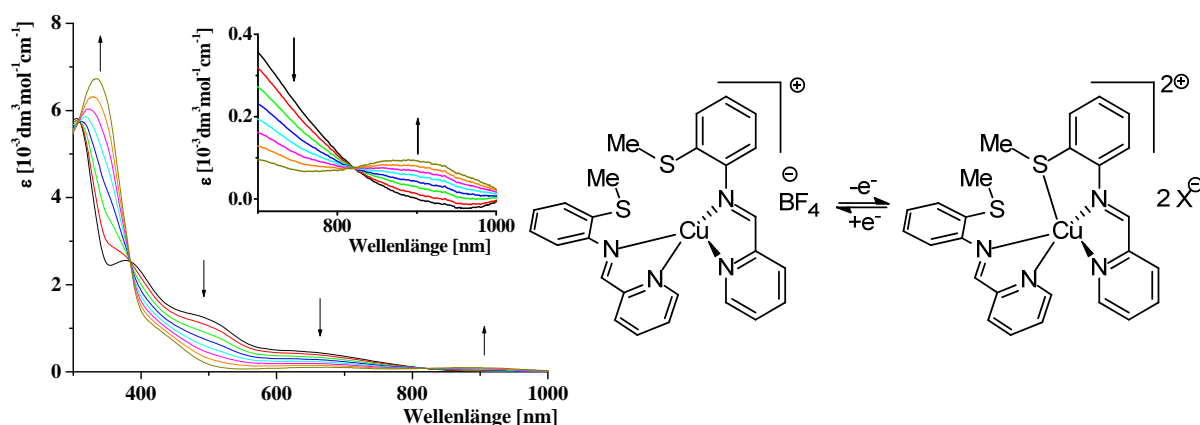


Figure 5. UV/Vis spectroelectrochemical oxidation of the compound $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]\text{BF}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ at 25°C and proposed structural change upon the oxidation (right).

In UV/Vis spectroelectrochemistry a ligand-to-metal charge transfer ($\text{S} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$) was observed at 344 nm ($\epsilon = 6750 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), an indication of thioether coordination of the oxidized species. Only $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ shows reactivity towards dioxygen within 30 minutes at room temperature.

In **chapter 6** the new, thioether and imidazole containing ligands 2-ethylthio-*N*-(1-methylimidazole-2-yl)methylethylamine (tia), *N*-benzyl-2-ethylthio-*N*-(1-methylimidazole-2-yl)methylethylamine (btia) und 2-(ethylthio)-*N,N*-bis(1-methylimidazole-2-yl)methylethylamine (tbia) are presented, along with an investigation of the corresponding

Cu^{I} complexes. In spite of a NN^{HS} donor set, the ligand tia in the complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ shows an almost reversible electron transfer process. The reaction with dioxygen at room temperature leads to $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$, with an axial S(thioether) coordination. The EPR investigation of compound $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ and the electrochemically oxidized form of $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ shows similar spectra indicating consistence in the environment of the Cu^{II} -centers.

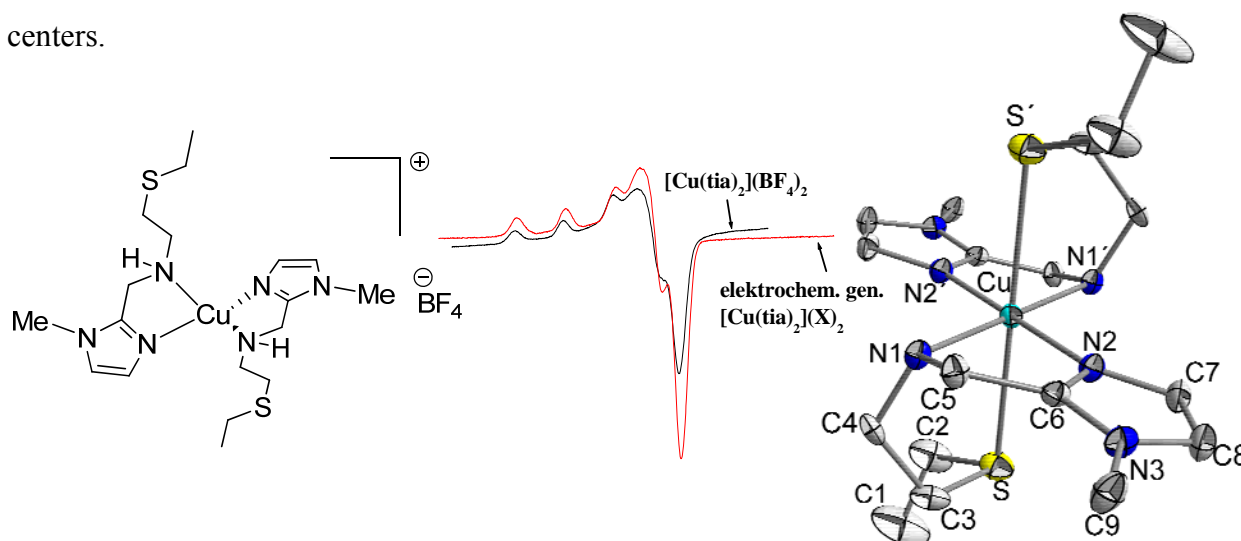


Figure 6. Proposed structure of $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (left), crystal structure of $[\text{Cu}(\text{tia})_2]^{2+}$ of the complex $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$; numbering of the imidazole groups is not shown (right); EPR spectra of $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (black) and electrochemically oxidized $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (red).

Cyclovoltammetric measurements of the complex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{btia})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ show kinetic limitations in the electron transfer process, in contrast to the compound $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tbia})](\text{ClO}_4)$. Reactivity towards dioxygen was observed for the compounds $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ and $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{btia})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$; however $\text{Cu}-\text{O}_2$ intermediates were not detected.

2. Einleitung

Die immer genauere strukturelle Aufklärung von Proteinen und Enzymen weckt den Gedanken, sich solche Systeme zu Nutze zu machen, denn sie zählen zu den effektivsten Elektronenüberträgern und Katalysatoren. Das Interesse an der Entwicklung von Systemen, die CO_2 fixieren^[2] oder Katalysatorsystemen für eine C-H-Aktivierung mit Disauerstoff^[3, 4] ist seit jeher groß. Eine C-H-Aktivierung mit Disauerstoff unterteilt sich in einen Redoxprozess sowie die Sauerstoffübertragung, was in dieser Kombination auch als Oxygenierung bezeichnet wird. Die Natur bietet für die Aktivierung eines prinzipiell trägen Triplett-Sauerstoffs eine Vielfalt an Systemen^[5], in dieser Arbeit stehen jedoch die Cu-haltigen Systeme im Vordergrund. Natürlich vorkommende Kupferzentren können je nach Kernigkeit und Koordinationsumgebung in unterschiedliche Typen unterteilt werden.^[6]

Im ersten Teil dieser Arbeit richtet sich das Interesse auf die aktiven Zentren von elektronenübertragenden Proteinen, den sogenannten blauen Cu-Proteinen, wie Azurin, Plastocyanin oder Stellacyanin, die auch als Typ1-Cu-Zentren bezeichnet werden. Es handelt sich hier um strukturell gut beschriebene redoxaktive Proteine^[7-9], deren genaue Funktion allerdings noch nicht geklärt ist, obwohl die Untersuchungen auf eine elektronenliefernde Tätigkeit für die Nitrit-Reduktase hinweisen.^[10] Aus Übersichtsgründen wurde statt einer Kristallstruktur ein Modell des aktiven Zentrums eines Typ1-Cu-Proteins aufgeführt (**Abbildung 7**).^[11] Es wird deutlich, dass das Cu^{II} -Zentrum im Fall von Azurin von einer *N,N,S,S,O*-Koordination umgeben ist. Die äquatorialen Liganden bestehen aus zwei Histidinen und einem Cystein, die schwach wechselwirkenden, axialen Positionen werden von Methionin und Glycin eingenommen.^[11-13] Plastocyanin oder Stellacyanin weisen vier Liganden auf, wobei nur einer der beiden schwachen axialen Liganden vorhanden ist.^[14] Wie der Name bereits sagt, weisen die blauen Cu-Proteine eine starke Absorption im Bereich von 600 nm auf. Herkömmliche Cu^{II} -Verbindungen zeigen in dieser Region partiell verbotene $d \rightarrow d$ -Übergänge zwischen zwei Orbitalen unterschiedlicher Symmetrie, welche allerdings ϵ -Werte von weniger als $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweisen;^[5, 11] die starke Farbe der blauen Proteine rührt von einem $\text{S}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ -LMCT her.^[11]

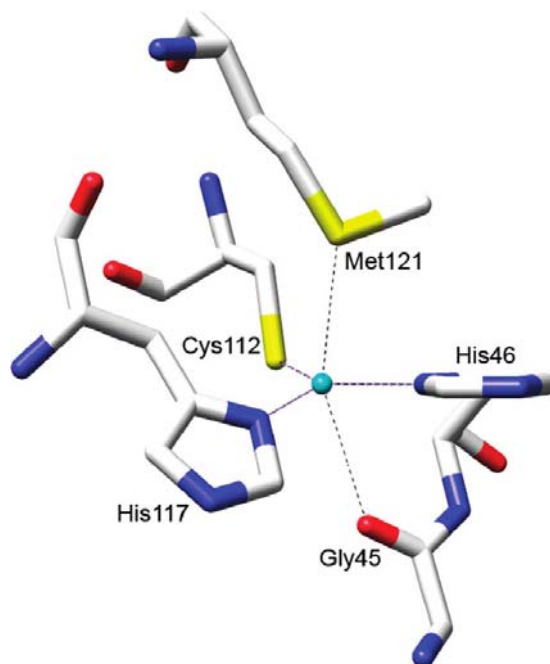


Abbildung 7. Koordinationssphäre des Cu^{II} in den aktiven Zentren der blauen Cu-Proteine am Beispiel des Azurins^[11].

In dieser Arbeit soll an Modellkomplexen mit N(Histidin)- und S(Methionin)-Koordination der entscheidende Schritt in einem elektronenübertragenden System, die Reversibilität des Redoxprozesses, untersucht werden. Aufbauend auf dem *NS*-Liganden 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol (mmb)^[15, 16], mit dem bereits Erfahrung bezüglich der Koordinationschemie gesammelt wurde, konnte auf die literaturbekannten *NSSN*-Liganden 1,6-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan (bmbdh)^[17] (**1**) und 1,7-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (bmdhp)^[18] (**2**) zurückgegriffen werden.

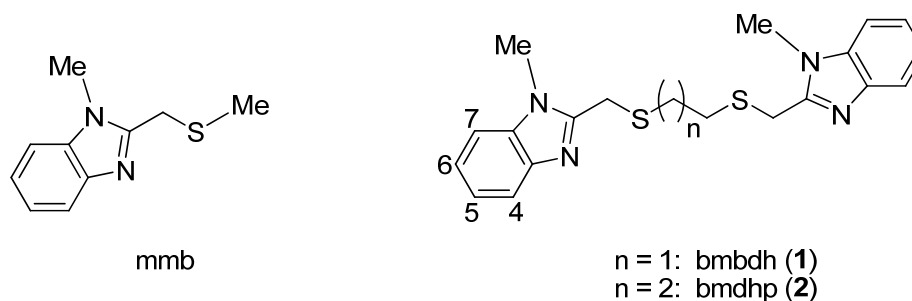


Abbildung 8. Die Liganden mmb, bmbdh (**1**) und bmdhp (**2**).

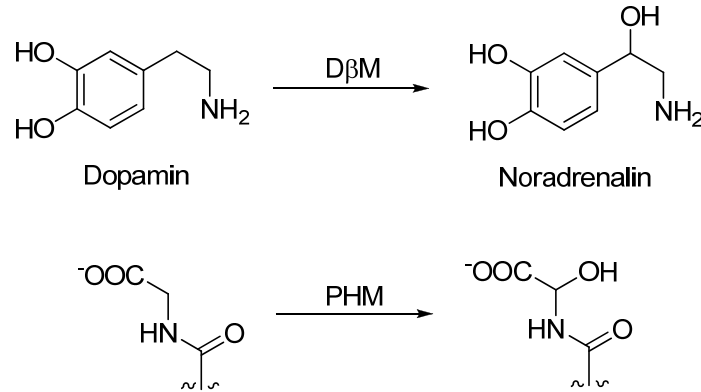
Um die Flexibilität dieser vierzähligen Chelatliganden zu untersuchen, sollten zunächst Komplexe mit nicht-redoxaktivem Zink gebildet werden (**Kapitel 2**). Die Frage, ob

die unterschiedliche Länge der Brücke zwischen den beiden Thioethern in den Liganden **1** und **2** strukturelle Auswirkungen mit sich bringt, konnte an den durch Umsetzung der Liganden mit $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ erhaltenen Komplexen $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**3**) und $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (**4**) diskutiert werden. Eine *NSSN*-Umgebung am Zn^{2+} stellt außerdem ein Modell der Umgebung in einem Zink-Finger-Protein dar, die aus je zwei Histidinen und Cysteinen besteht. Es konnten hier Gemeinsamkeiten wie Unterschiede der Koordination der neutralen Liganden am Zn^{2+} im Vergleich zum natürlichen Vorbild herausgestellt werden.

Am Cu^{I} -Zentrum imitieren diese Ligandensysteme **1** und **2** in einer neutralen Art die Umgebung in reduzierten Typ1-Cu-Zentren (**Kapitel 3**). Es stellte sich die Frage, ob diese Liganden, wie das *N,S*-System *mmb* (**Abbildung 8**) in den Verbindungen $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{[16]}$ und $[\text{Cu}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)^{[15]}$, Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexe nicht nur im Bezug auf die Ligandensphäre nachahmen, sondern auch einen elektrochemisch induzierten, reversiblen Wechsel zwischen diesen Oxidationsstufen stabilisieren können. Hierzu wurden die Komplexe $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ (**5**) und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bmdhp})](\text{X})$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ (**6**), SO_3CF_3^- (**7**)) untersucht und mit dem literaturbekannten Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bmdhp})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2^{[18]}$ verglichen. Außerdem sollten die Auswirkungen des zusätzlichen Chelateffekt der Liganden *bmbdh* und *bmdhp* gegenüber *mmb* auf die Luftstabilität der Cu^{I} -Komplexe geprüft werden.

In **Kapitel 4** wurde die Rolle des Schwefels als Ligand in Form von Thioethern auch für andere elektronenreiche Metallzentren erforscht. Es sollten weitere strukturelle Beispiele mit Ru^{II} und Pt^{II} untersucht werden. Außerdem stellte sich die Frage, inwiefern der Ligand *bmdhp* (**2**) stabilisierende Auswirkungen auf das elektrochemische Verhalten eines Ru^{II} -Komplexes mit einem redoxaktiven Liganden wie Lumazin zeigt. Es wurden neben den strukturellen Aufklärungen der Verbindungen $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**8**) und $[\text{Pt}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2]$ (**11**) das elektrochemische Verhalten des Komplexes $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Nachahmung der aktiven Zentren von oxygenierenden Enzymen wie der Dopamin- β -Monooxygenase (D β M) und dem Teilsystem der Peptidylglycin- α -amidierenden-Monooxygenase (PAM), der Peptidylglycin- α -hydroxilierenden Monooxygenase (PHM).



Schema 1. Durch die D β M (oben) und die PHM (unten) katalysierte Reaktionen.

Die D β M produziert aus Dopamin das als Hormon und Neurotransmitter wirkende Noradrenalin^[5] (**Schema 1**), die PHM hydroxiliert die Aminosäure Glycin am C-Terminus eines Neuropeptids in der α -Position und ermöglicht dadurch die Aktivierung durch die PAM.^[19-22] Die Strukturaufklärung der PHM durch Prigge *et al.*^[19, 23] hat für die Erforschung der Funktionsweise dieser Elektronen- und sauerstoffübertragenden Enzyme große Fortschritte gebracht.

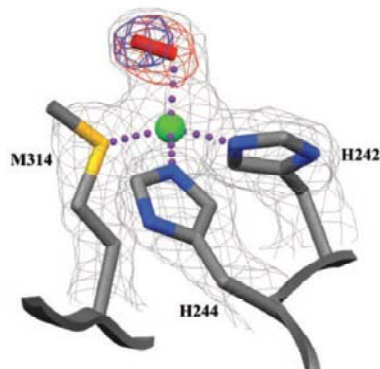


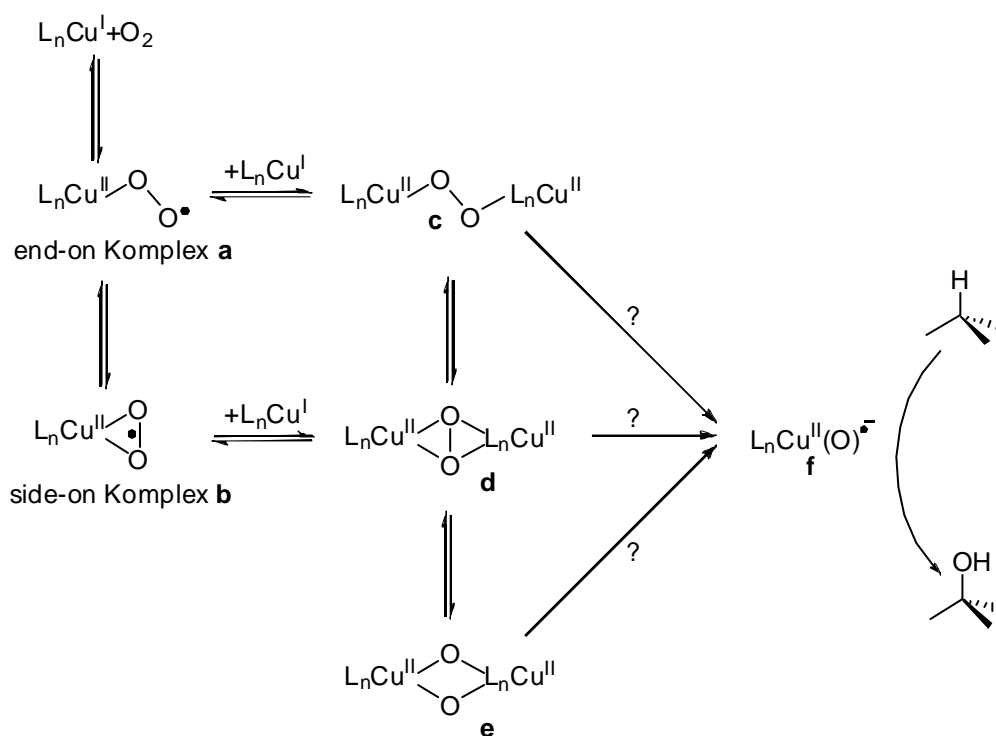
Abbildung 9. Aktives Zentrum (Cu_B) der Peptidylglycin- α -hydroxilierenden Monooxygenase (PHM).^[23]

Das Enzym PHM besitzt zwei Cu^1 -Zentren, das elektronenliefernde Cu_A -Zentrum, welches von drei Histidinen umgeben ist und 11 Å von Cu_B , dem eigentlich aktiven Zentrum, getrennt ist. In **Abbildung 9** ist das aktive Zentrum (Cu_B) der PHM in einem Ausschnitt aus der

Kristallstruktur dargestellt. An diesem Cu_B-Zentrum findet die Elektronen- und Sauerstoff-Übertragung statt. Wie die Abbildung zeigt, ist das Cu^I-Ion von einer NNS-Koordination umgeben, die aus zwei Histidinen und einem Methionin besteht. In der oxidierten Form dieses Zentrums wird die vierte Koordinationsstelle von Wasser oder Hydroxid eingenommen, in der präkatalytischen Form nimmt O₂ diese Position ein.^[23] Durch die hoch aufgelöste Kristallstruktur von bis zu 1.85 Å war es möglich, die Bindungsweise des molekularen Sauerstoffs an das Cu-Zentrum als End-On zu erkennen. Diese Erkenntnis, sowie eine Computer-Simulation weisen auf folgenden Reaktionsmechanismus hin.^[24] Disauerstoff bindet an das Cu_B-Zentrum, wodurch ein Cu^{II}-Superoxid entsteht, welches im Folgenden ein Elektron vom Cu_A-Zentrum sowie ein H⁺ aufnimmt und somit zum Hydroperoxid weiter reagiert.^[24] Durch die Aufnahme eines weiteren H⁺ wird Wasser abgespalten und die entstandene, äußerst reaktive Zwischenstufe inseriert in die C-H-Bindung. In diesem biologischen System werden vier Elektronen für den katalytischen Kreislauf benötigt, der durch die Reduktion der Cu^{II}-Zentren durch Ascorbat geschlossen wird.

Nicht nur die Strukturaufklärung von Enzymen ist interessant, die Forschung beschäftigt sich besonders mit Modellsystemen dieser aktiven Zentren, die als Katalysator einsetzbar sind. Eine oft angewandte Technik, die Bindungsweise des O₂ an die Cu^I-Modellkomplexe und die Zwischenstufen der Übertragung auf Substrate zu erforschen, stellt die UV/Vis-Spektroskopie dar. Dabei geht es darum, zuerst den Mechanismus zu verstehen, um aus diesen Erkenntnissen einen gezielt wirkenden Katalysator zu entwickeln.

Es wurde beschrieben, dass bestimmte Cu^I-Komplexe mit O₂ zu einer Cu^{II}-Superoxid-Spezies (**a**, **b**) reagieren und diesen so aktivieren (**Schema 2**). Diese Superoxid-Verbindungen können end-on (**a**)^[25, 26] oder side-on (**b**)^[27] koordiniert vorliegen. Einkernige Sauerstoffverbindungen wurden sehr selten direkt beobachtet, häufiger findet eine Dimerisierung zu Peroxo-verbrückten (**c**, **d**) bzw. μ-Oxo-Formen (**e**) statt. Die Zweikernverbindungen können untereinander im Gleichgewicht vorliegen, wobei eine Temperaturveränderung zur Verschiebung des Gleichgewichts führen kann.^[28] Die in **Schema 2** gezeigte Cu^{II}-Oxylradikal-Verbindung (**f**) wird oft als die letztlich sauerstoffübertragende Spezies postuliert, konnte aber- vermutlich aufgrund der Reaktivität- bisher noch nicht detektiert werden.^[26] Viele der Spezies in **Schema 2** zeigen intensive, charakteristische Charge-Transfer-Banden.^[29]



Schema 2. Übersicht über beobachtete sowie postulierte Zwischenstufen im Mechanismus der Sauerstoffaktivierung und Übertragung; (end-on-Superoxid- (**a**), side-on-Superoxid- (**b**), μ - η^1 - η^1 -peroxo- (**c**), μ - η^2 - η^2 -peroxo- (**d**), bis- μ -oxo- (**e**), Oxyradikal-Spezies (**f**)).

Die Bindungstopologie des O_2 wird maßgeblich von den elektronischen und sterischen Einflüssen sowie der Zähnnigkeit der Liganden beeinflusst. Wie in **Schema 2** aufgeführt, kann reduzierter O_2 als Superoxid end-on (**a**) oder side-on (**b**) am Kupferzentrum binden. Systeme, die als vierzählige Liganden am Cu^I fungieren, lassen in der zugehörigen Cu^{II} -Form eine Fünfachkoordination mit end-on gebundenem O_2 zu.^[25] Im Gegensatz dazu haben zwei- und dreizählige Ligandensysteme eine höhere Flexibilität, was zu side-on gebundenem O_2 in der Cu^{II} -Form führen kann.^[29]

Der erste isolierte Cu^{II} -end-on-Superoxo-Komplex (**a**) wurde 2006 von Schindler und Würtele, ausgehend von einem Cu^I -Komplex mit dem Liganden Tris(tetramethylguanidin)tren (tmg₃tren), vorgestellt.^[25] Das UV/Vis-Spektrum in diesem System zeigt charakteristische Absorptionsbanden bei 447 nm, 680 nm und 780 nm.^[25, 26, 30] Die intensive Bande bei 447 nm ist einem $\pi_\sigma \rightarrow d$ -Charge-Transfer zuzuordnen, da ein π_σ -Orbital in der Ebene mit einem d_{z^2} -Orbital (**Abbildung 10**, links) oder einem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (**Abbildung 10**, rechts) des Cu-Zentrums überlappt.^[29, 30]

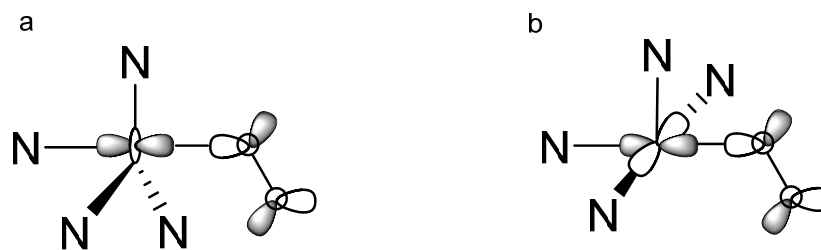


Abbildung 10. Überlappung der Orbitale π_{σ^*} mit $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} in einem Cu^{II}-Komplex mit end-on gebundenem Superoxid.^[25]

Side-on-Cu^{II}-Superoxo-Spezies erhält man mit anionischen Liganden des Typs Tris(pyrazolyl)borat.^[29] Das UV/Vis-Spektrum dieser Komplexe zeigt lediglich schwache d→d-Übergänge und damit keine starken Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich. Aus Berechnungen konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass eine starke Kovalenz in der Bindung zwischen Cu- $d_{x^2-y^2}$ und π_{σ^*} vorliegt. Damit verschiebt sich in Komplexen mit Liganden, wie Tris(pyrazolyl)borat der $\pi_{\sigma^*} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Charge-Transfer zu höheren Energien, der $\pi^* \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -Übergang zu niedrigeren Energien.^[29] Diese instabilen, einkernigen Superoxo-Spezies kombinieren meistens zu verbrückten zweikernigen Peroxo-Komplexen, wobei auch hier die Art der Verbrückung stark durch den Liganden beeinflusst wird.

Der erste isolierte Peroxo-Komplex mit einem Tris[(2-pyridyl)methyl]amin-Liganden liegt in einer end-on-verbrückten Form vor (**c**, λ_{\max} (Propionitril, -80°C) = 525 nm).^[31] Die μ - η^2 : η^2 -Peroxo-Cu^{II}-Form (**d**), wurde für einen Komplex mit dem Liganden 1,2-Bis[2-(bis(6-methyl-2-pyridyl)methyl)-6-pyridyl]ethan nach der Reaktion mit O₂ gefunden (λ_{\max} = 370 nm).^[32] Neben Superoxo- und Peroxo-Komplexen konnte eine weitere Zwischenstufe charakterisiert werden. In Dichlormethan bei -80°C wurden für einen Cu^I-Komplex mit dem Ligandensystem 1,4,7-Tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan nach dem Umsetzen mit O₂ Banden bei 318 nm und 430 nm beobachtet. Diese Banden wurden nach Aufklärung der Molekülstruktur einer [Cu₂(μ -O)₂]²⁺-Spezies (**e**) zugeordnet.^[33]

Bisher konnten gute Ergebnisse sowohl in der Erforschung der Zwischenstufen^[25, 26, 31, 34-37], der elektrochemischen Reversibilität und der Umsetzung mit Substraten^[38] mit stickstoffhaltigen Liganden am Cu^I erhalten werden.^[30, 39-41] M. Rolff *et al.* stellten im Jahr 2010 sogar das erste katalytische Tyrosinase-Modellsystem vor.^[3, 4] Besonders viele Arbeiten stützen sich auf die Veränderung bekannter und als reaktiv geltender Systeme z.B. Komplexe mit Derivaten des Liganden Tris(2-pyridylmethyl)amin (tmpa)^[32, 42-44] (**Abbildung 11**). Im

Gegensatz dazu gibt es nur wenig bioinspirierte Systeme, die sich mit der entscheidenden Rolle des Schwefels als Ligand beschäftigen.^[45, 46]

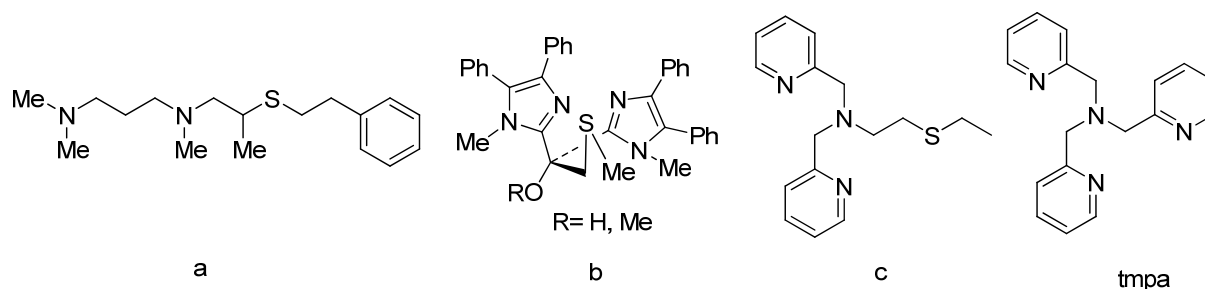


Abbildung 11. In der Literatur verwendete Ligandensysteme mit Thioetherfunktion a, b, c sowie tmpa (Tris(2-Pyridylmethyl)amin).

Lee *et al.* stellten ein *NNS*-Ligandensystem (a) vor, das Cu^{I} -Komplexe stabilisieren kann, welche aber dennoch Reaktivität gegenüber O_2 aufweisen.^[47, 48] Ein weiteres *NNS*-System (b) mit einem tripodalen Bis(imidazol)thioether-Liganden (BIT) wurde von Zhou *et al.* entwickelt; die Cu^{I} -Komplexe zeigen Reaktivität gegenüber O_2 , der Redoxprozess ist aber nicht reversibel.^[49-52] Lee *et al.* stellten eine Arbeit mit einem vom tmpa-Liganden abgeleiteten *NNS*-System (c) vor.^[53] Der Cu^{I} -Komplex zeigt reaktives Verhalten gegenüber O_2 , ist aber anfällig für Sulfoxidierung; die elektrochemischen Messungen zeigen keine Reversibilität.^[54-56]

In **Kapitel 5** soll die *NNS*-Koordinationsphäre der PHM mit kleinen, eine α -Diimineinheit besitzenden Liganden nachgebildet werden. Die verwendeten, in **Abbildung 12** aufgeführten Liganden 2-Pyridyl-*N*-(2'-methylthiophenyl)-methylenimin (pmtpm) (**12**)^[1] und 2-Pyridyl-*N*-(2'-benzylthiophenyl)-methylenimin (pbtpm) (**13**) sind π -Akzeptoren, können also neben dem Thioether mit seinen freien d-Orbitalen die Elektronendichte am Cu^{I} verringern.

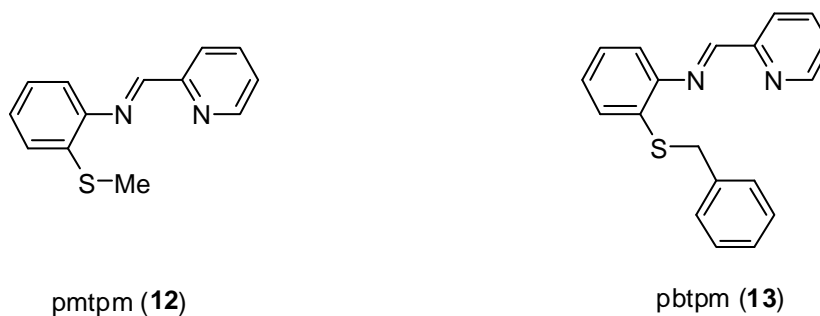


Abbildung 12. Verwendete Liganden pmtpm (12) und pbtpm (13).

Je nach Versuchsbedingungen entstanden 1:1 sowie 2:1 Komplexe, die elektrochemisch untersucht wurden. Die 2:1 Komplexe sollten wegen der in der Cu^{I} -Form freien Thioether-Funktionen im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Umorientierung beim Redoxprozess geprüft werden, sowie mit der *NNNS*-koordinierten, literaturbekannten Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2^{[1]}$ verglichen werden. Die Reaktivität gegenüber O_2 sollte den Halbstufenpotentialen der elektrochemischen Oxidation gegenübergestellt werden.

In **Kapitel 6** galt es die Cu^{I} -Umgebung des aktiven Zentrums Cu_B mit drei- und vierzähligen, möglichst naturgetreuen Imidazol- und Thioether-Liganden (Histidin, bzw. Methionin) nachzuahmen, wobei sich die Form der neuartigen Liganden an die weit verbreiteten Scorpionatliganden tmpa (**Abbildung 11**, **Abbildung 13**) anlehnt.

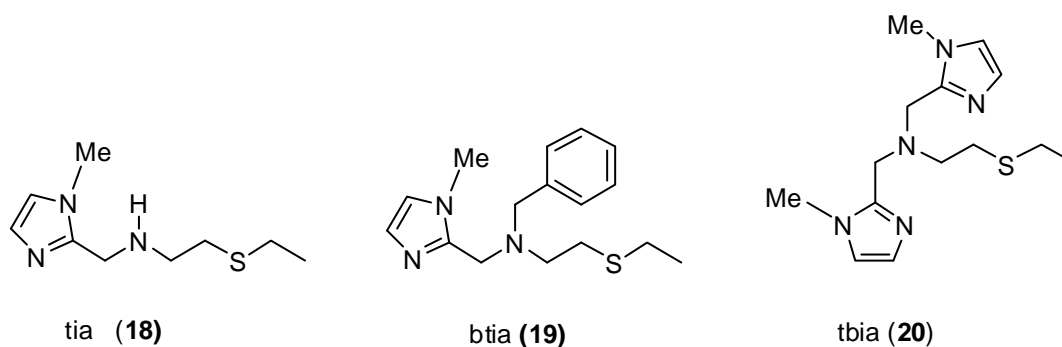


Abbildung 13. Scorpionatliganden tia (18), btia (19) und tbia (20).

Es sollte die Möglichkeit der Liganden 2-Ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tia) (18), *N*-Benzyl-2-ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (btia) (19) und 2-(Ethylthio)-*N,N*-bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tbia) (20) geprüft werden Cu^{I} zu stabilisieren sowie einen

elektrochemisch induzierten Wechsel zur Cu^{II} -Spezies zu ermöglichen. Des Weiteren war es die Aufgabe die Reaktivität gegenüber O_2 zu testen.

3. Chelatbildung und Verbrückung von Zn^{II} -Zentren durch vierzählige *NSSN*-Liganden

3.1 Einleitung

Im Gegensatz zu überwiegend harten, oder überwiegend weichen Metallionen kann Zn^{2+} sowohl von harten O-, N- als auch von weichen S-Donor-Liganden in entsprechenden Proteinen gebunden werden.^[5, 57, 58] Obwohl die Koordination mit den biologischen Funktionen wie enzymatischer Katalyse, struktureller Stabilisierung oder Transport kompatibel sein muß, gibt es viele Beispiele, in denen das Zn^{II} von einer Ligandensphäre aus Histidin, Cystein, Aspartat oder Glutamat umgeben ist.^[58-61] Zusätzlich bieten die meisten hydrolytischen Enzyme für die Bindung des Substrates mindestens eine “freie“ Koordinationsstelle, die üblicherweise von Wasser besetzt ist.^[5, 58, 59, 61-64]

Eine *NSSN*-Umgebung von Zink hat viel Aufmerksamkeit erfahren^[65-73], seitdem erkannt wurde, dass Zink-Finger-Proteine Teilmotive (Finger) besitzen, welche am Zn^{2+} eine Koordination aus zwei neutralen Histidin-N- und zwei anionischen Cystein-S-Donoren aufweisen.^[58, 59, 61-64, 66] Diese Zink-Finger (**Abbildung 14**) fungieren als formgebendes Gebilde für spezielle Protein-Nukleinsäuren-Erkennung im Transkriptionsprozess.^[61-63, 66] Im Zusammenhang mit der Modellierung der Zink-Finger-Koordination gibt es bereits Arbeiten mit Bis(thiolato)-bis(imidazol)^[67-70] oder -bis(benzimidazol)^[71-73] und Bis(thioether)-bis(pyridyl) oder -bis(amin) koordiniertem Zink mit oder ohne O-Donor.^[74-79] Bis(thioether)-bis(benzimidazol) Koordination wurde noch nicht beschrieben. Neben der Erforschung der Benzimidazol-thioether-Liganden für Cu^{I} und Cu^{II} -Zentren^[16, 80], mit dem Blick auf die Sauerstoff aktivierenden Enzyme wie PHM (Peptidylglycin- α -hydroxilierende Monooxygenase) mit einer $\text{Cu}(\text{His})_2(\text{Met})$ -Umgebung (His = Histidin, Met = Methionin), sind wir an der Koordinationsweise eines gemischten *NSSN*-Donor-Liganden mit neutralen S(Thioether)- Funktionen ohne spezielle Effekte wie Jahn-Teller-Verzerrung (Cu^{II} ^[17, 18]) oder dem Vorzug von geringen Koordinationszahlen (Cu^{I} ^[81, 82]) interessiert.

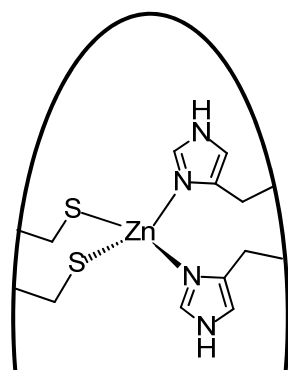


Abbildung 14. Zink-Finger.

Es sollen hier die strukturellen Eigenschaften der Komplexe aus $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ und den vierzähligen Liganden bmbdh (1,6-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan) (**1**) und bmdhp (1,7-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan) (**2**) untersucht werden, die auch für strukturell charakterisierte Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexe verwendet wurden^[17, 18] (**Kapitel 3**).

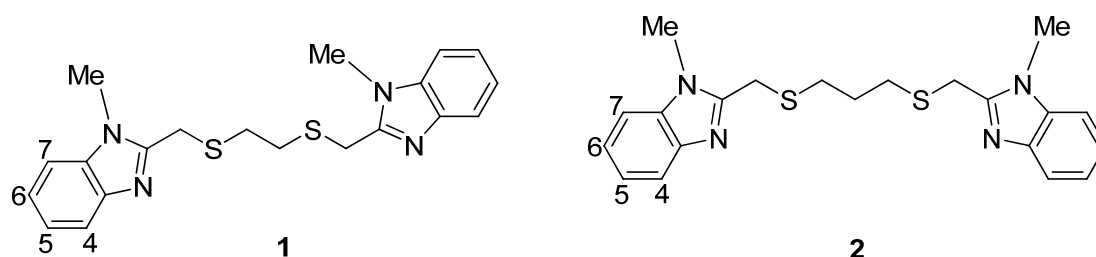


Abbildung 15. Liganden bmbdh (**1**) und bmdhp (**2**).

3.2 Synthese und Charakterisierung der Zink-Komplexe

Eine Suspension des Liganden bmbdh (**1**) in Aceton wurde zu $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ gegeben und für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittelmenge wurde reduziert, wodurch sich farbloser Feststoff absetzte. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung konnte der analysenreine farblose Komplex $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**3**) in einer Ausbeute von 95% erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt 34.69% C (ber.: 34.58%), 3.13% N (ber.: 3.17%) und 7.33% H (ber.: 7.33 %).

In ähnlicher Weise wurde der Komplex $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (**4**) synthetisiert. Nach Vereinigen der Lösungen des Liganden bmdhp (**2**) sowie der Vorstufe $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, die Lösungsmittelmenge

reduziert und nach Dekantieren der überstehenden Lösung der farblose Feststoff in einer Ausbeute von 81% analysenrein erhalten. Die Elementaranalyse zeigt 34.69% C (ber.: 34.58%), 3.13% N (ber.: 3.17%) und 7.33% H (ber.: 7.33 %).

Es konnte gezeigt werden, dass mit den ähnlichen Liganden **1** und **2** unterschiedliche Arten von Komplexen auftreten. Ohne Elektronentransfer- oder Charge Transfer-Übergänge und mit wenig aussagekräftigen IR- und NMR-spektroskopischen-Untersuchungen war die kristallographische Untersuchung der zwei scheinbar ähnlichen 1:1-Komplexe $[\text{Zn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})_2]$ von großer Wichtigkeit.

Die Kristallisation der Verbindungen **3** und **4** gelang aus einer Aceton-Lösung bei -10°C . Beide Komplexe **3** und **4** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 26** zu finden, in **Abbildung 16** und in **Abbildung 17** sind die strukturellen Eigenschaften zu erkenne.

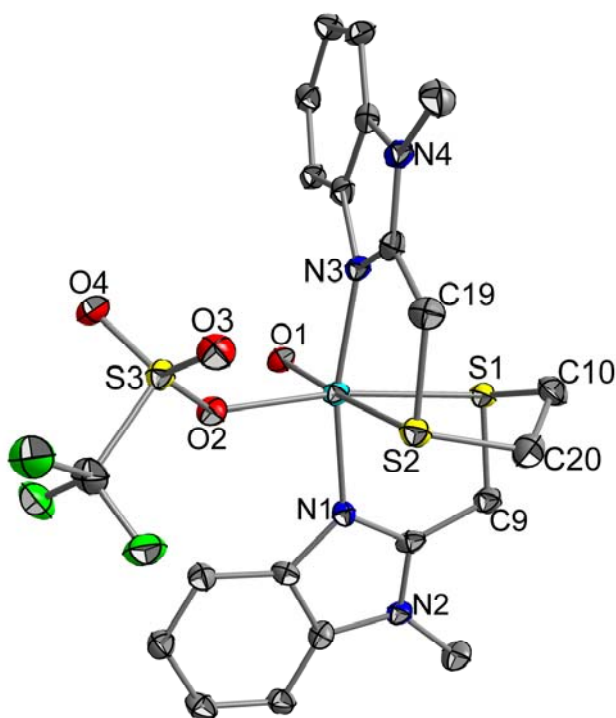


Abbildung 16. Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]^+$ im Kristall der Verbindung **3** * 2 $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$; die Bezifferung der Benzimidazolgruppen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

In beiden Fällen **3** und **4** nehmen die O-Donor-Liganden Wasser und Triflat die cis-Position der annähernd oktaedrisch konfigurierten Zn^{2+} -Zentren ein.

Die Koordinationszahl wird wegen der vier schwach gebundenen S(Thioether)-Donoren toleriert.

Im Speziellen stellt der lange Zn-S(Thioether)-Abstand von 2.60 Å einen Kontrast zu den typischerweise kürzeren Zn-S(Thiolat)-Bindungen (ca. 2.3 Å) der klassischen Zink-Finger-Proteine^[59, 61-64, 66] sowie deren Modelle^[65, 67-73] dar. Auffallend ist, dass diese beiden Komplexe $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**3**) und $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (**4**) ein unterschiedliches Ausmaß an Aggregation zeigen. Verbindung **3** mit dem Liganden *bmbdh* (**1**) stellt sich als Einkern-Komplex mit einem Wasser und einem Triflat koordiniert in cis-Position am Zn^{2+} heraus (**Abbildung 16**, **Abbildung 18**). Der vierzählige Chelatligand *bmbdh* zeigt eine Koordination, in der die Thioether eine cis-Stellung einnehmen und die IminN-Donoren der Benzimidazole in trans-Position stehen (*fac/fac* Kombination aus NNS und SSN). Mit $167.3(1)^\circ$ ist der N-Zn-N-Winkel als annähernd linear anzusehen (**Abbildung 17**, **Abbildung 18**).

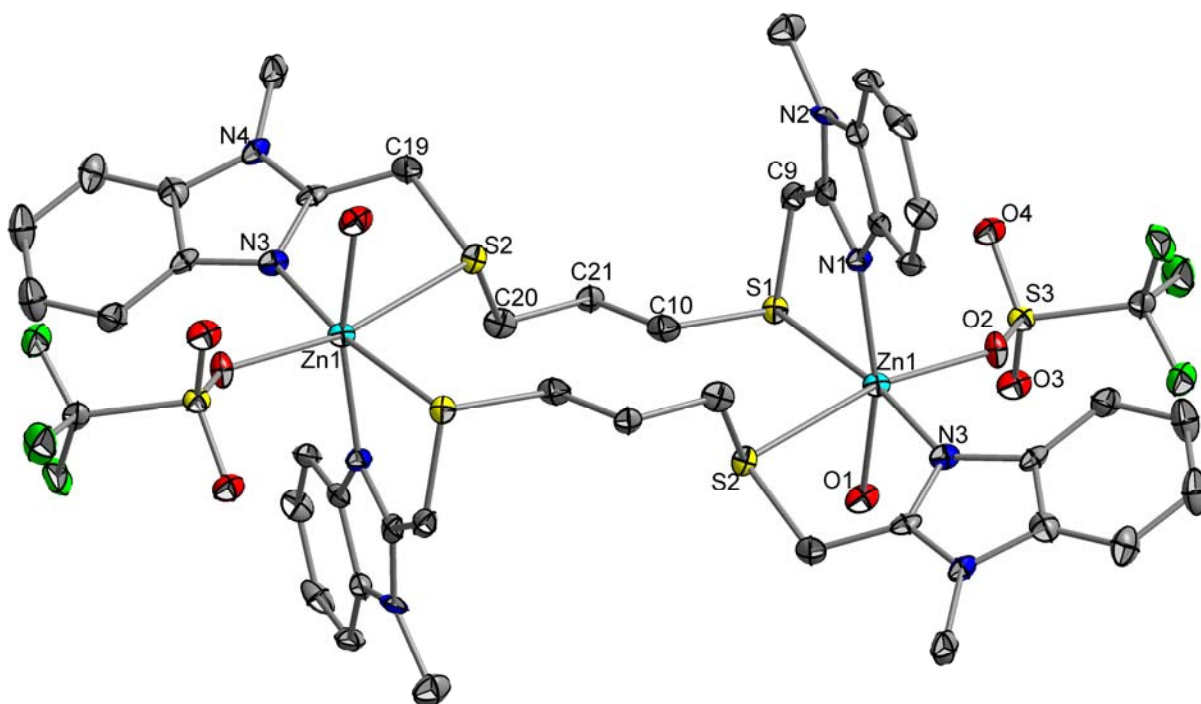


Abbildung 17. Molekülstruktur von $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}^{2+}$ im Kristall der Verbindung $4 \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$, die Bezifferung der Benzimidazolgruppen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

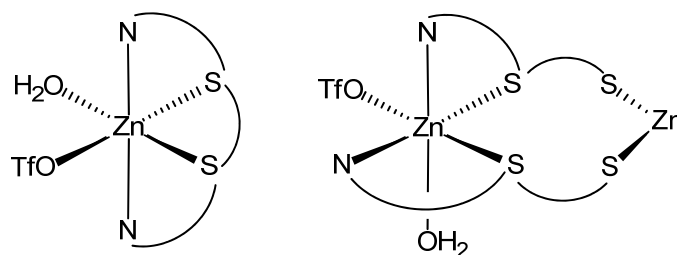


Abbildung 18. Koordinationsanordnung der Verbindungen **3** (links) und **4** (rechts) (Winkel in°).

Andererseits fungiert der bmdhp Ligand (**2**) in Komplex $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (**4**) als bis(zweizählige) Brücke zwischen zwei Zn^{2+} -Zentren (**Abbildung 17**, **Abbildung 18**). Der Wasser-Ligand (möglicherweise von nicht ganz trockenem Aceton stammend) und ein OTf^- -Anion nehmen auch hier eine cis-Stellung am annähernd oktaedrisch koordinierten Metall ein. In dieser Struktur sind im Vergleich zu **3** zwei unabhängige N, S-Chelat-Paare von zwei unterschiedlichen bmdhp-Molekülen mit zwei N-Donoren und zwei S-Donoren jeweils in cis-Stellung koordiniert. Somit kann hier von einer all-cis-Situation gesprochen werden. Die Konfiguration der Verbindung **3** erinnert etwas an den Cu-Komplex $[\text{Cu}(\text{mmb})_2]^{+16}$ (mmb = 1-Methyl-2-methyl-thiomethyl-1*H*-benzimidazol), der wie die Zn^{2+} -Verbindung mit Cu^+ ein $3d^{10}$ -System darstellt. Diese Cu-Verbindung zeigt einen großen N-Cu-N-Winkel von 169° (**Abbildung 16**, **Abbildung 20** (unten links)) und weist eine freie Seite auf, im Gegensatz zu Verbindung **3**, in welcher diese durch Sauerstoff-Donoren eingenommen wird.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) der Verbindungen **3** und **4**.

	[Zn(bmbdh)(H ₂ O) (η ¹ -SO ₃ CF ₃)](SO ₃ CF ₃) (3) · 2 OC(CH ₃) ₂	{[Zn(μ-bmdhp)(H ₂ O) (η ¹ -SO ₃ CF ₃) ₂]}(SO ₃ CF ₃) ₂ (4) · 4 OC(CH ₃) ₂
Zn-O1	2.051(3) Å	2.089(5) Å
Zn-O2	2.134(3) Å	2.151(4) Å
Zn-S1	2.595(1) Å	2.665(2) Å
Zn-S2	2.625(1) Å	2.591(2) Å
Zn-N1	2.097(4) Å	2.048(5) Å
Zn-N3	2.094(4) Å	2.076(5) Å
O1-Zn-S2	175.71(10)°	80.02(14)°
O1-Zn-N3	96.12(14)°	91.1(2)°
O1-Zn-N1	90.39(14)°	162.2(2)°
O1-Zn-O2	89.43(12)°	90.39(18)°
O1-Zn-S1	97.40(9)°	83.66(15)°
N3-Zn-N1	167.28(13)°	105.8(2)°
N3-Zn-O2	96.43(12)°	93.31(18)°
N3-Zn-S2	79.98(10)°	79.74(15)°
N3-Zn-S1	89.09(9)°	172.83(15)°
S1-Zn-O2	170.74(9)°	91.63(12)°
S1-Zn-S2	84.38(4)°	94.48(5)°
S1-Zn-N1	79.21(9)°	78.95(15)°
S2-Zn-N1	93.78(10)°	97.35(15)°
N1-Zn-O2	94.56(12)°	93.98(18)°
S2-Zn-O2	89.24(8)°	167.97(12)°
C9-S1-Zn	98.92(14)°	95.8(2)°
C9-S1-C10	101.6(2)°	100.1(3)°
C10-S1-Zn	100.18(15)°	101.3(2)°
C20-S2-Zn	100.34(15)°	108.5(2)°
C20-S2-C19	100.7(2)°	101.6(3)°
C19-S2-Zn	97.50(15)°	94.4(2)°

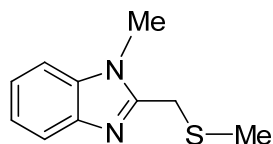


Abbildung 19. Ligand 1-Methyl-2-methylthiomethyl-1*H*-benzimidazol (mmb).

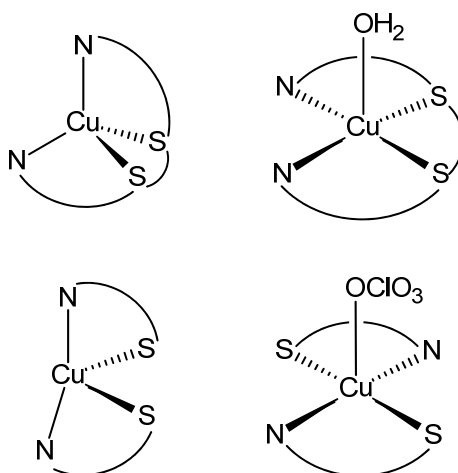


Abbildung 20. Koordinationsumgebung in Cu^{I} -(links), und Cu^{II} -Komplex (rechts) der Liganden bmdhp (**2**) (oben) und mmb (unten).^[15, 16, 18]

Die Konfiguration der Verbindung **4** hat keinen strukturellen Präzedenzfall in der Kupferchemie, da Cu^{I} kleinere Koordinationszahlen (z.B. 2, 2+2, 4) bevorzugt, wie für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{mmb})_2]^+$ ^[16] und $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ (N-Cu-N-Winkel von ca. 151° (**Abbildung 20** (oben links), **Kapitel 3: Abbildung 26, Abbildung 27**) ersichtlich ist. Die Strukturen der Cu^{II} -Analoge wie $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ^[17, 18] oder $[\text{Cu}(\text{mmb})_2(\text{OClO}_3)]^{+}$ ^[15] werden von Jahn-Teller-Effekten dominiert, wodurch sich eine mer/mer-Koordination für das N,S,S,N- Donor-Set am fünffach koordinierten Cu^{I} -Zentrum ausbildet (**Abbildung 20** (rechts)).

Die Abwesenheit von speziellen Ligandenfeld-Effekten oder dem Vorzug niedriger Koordinationszahlen wie in Cu^{I} und Cu^{II} -Komplexen lässt das Zn^{2+} -Ion als "normal" oktaedrisch koordiniert aussehen, obwohl strukturelle Unterschiede auftreten. Die schwach gebundenen Thioethergruppen (2.6 Å) geben für die Koordination zusätzlicher O-Donoren genügend Raum, was mit stark koordinierten Thiolat-Liganden wie in den Zink-Finger-Proteinen und deren Modellen nicht auftritt ($d_{\text{Zn-S}}$ ca. 2.3 Å^[65-72, 83]). Die vierfache Koordination ist eine Alternative, welche auch ein größeres Maß an struktureller (Winkel) Flexibilität als die sechsfache Koordination bieten kann.

3.3 Zusammenfassung

Mit den Komplexen **3** und **4** konnte gezeigt werden, dass vierzählige N_2S_2 -Donor-Liganden, die sich in der Kupfer-Koordinations-Chemie schon etabliert haben, und biomimetische Benzimidazole (Histidin) und Thioether (Methionin) als Koordinationsstellen bieten, je nach Länge der Oligomethylen-Gruppe zwischen den beiden Teilen des Liganden zwei unterschiedliche Arten von Komplexen ausbilden. Der kürzere Ligand **1** bildet eine faciale Koordination zweier NSS-Donor-Einheiten, vergleichbar mit dem $[Cu(bmdhp)]^+$ -Ion, welches aber mit geringerer Koordinationszahl vorliegt. Der längere Ligand **2** hingegen zeigt eine Struktur, in welcher zwei Zn^{2+} -Zentren von zwei Liganden, die als bis(zweizählige)-Donorsysteme fungieren, in einer all-cis-Weise verbrückt werden. In beiden Fällen wurde eine sechsfach-Koordination mit zwei zusätzlichen O-Donoren (Gegenion und Wasser) sowie schwach gebundenen Thioethern in cis-Position beobachtet. Diese Koordinationsweisen unterscheiden sich klar von der in Zink-Finger- und verwandten Proteinen^[66], wobei eine sechsfach-Koordination durch die schwach gebundenen Thioetherfunktionen ermöglicht wird. Trotzdem ist ein unter wenigstens teilweise physiologischen Bedingungen chelatisierend koordiniertes Zn^{2+} -Ion eine interessante Möglichkeit, die ihren Nutzen in der immer stärker untersuchten^[84] biochemischen und medizinischen Chemie zeigen kann.

4. Cu^I-Komplexe mit *NSSN*-Liganden

4.1 Einleitung

Wie in der Einleitung angedeutet besteht ein großes Interesse an der Untersuchung von Modellen für elektronenübertragende Proteine.^[85, 86] In vielen Studien wurden die Elektron-Selbstaustausch-Raten zwischen Cu^{I/II}-Komplexen erforscht.^[87, 88]

Die seit 1978 aufgeklärte Struktur^[9] von Typ1-Cu-Zentren in elektronenübertragenden blauen Cu-Proteinen zeigt, dass sowohl im oxidierten Cu^{II}-Zentrum als auch in der reduzierten Cu^I-Form eine *NSSN*-Koordinationsumgebung aus zwei Histidin-(His), einem Cystein- (Cys⁻) und einem Methionin- (Met) Rest vorliegt.^[12, 13] In **Abbildung 21** ist die Koordinationssphäre in einem reduzierten Typ1-Cu-Zentrum zu sehen.^[89]

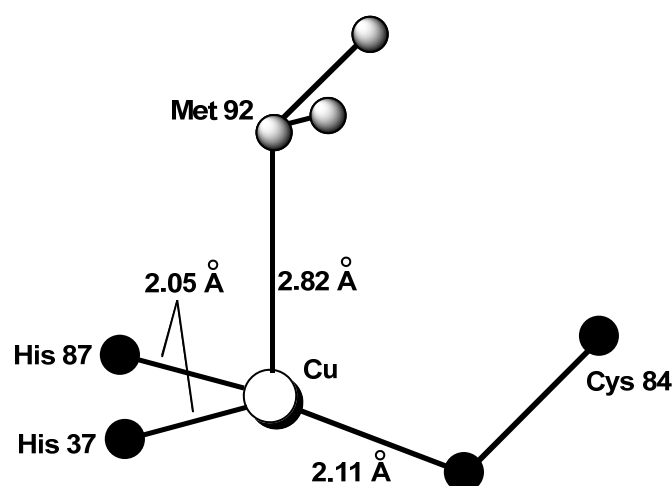


Abbildung 21. Die Cu^I-Umgebung des reduzierten Typ1-Cu-Zentrums des Plastocyanins zeigt den langen Abstand zum Thioether (Methionin).^[89]

In den blauen Cu-Proteinen liegt eine schwache Bindung zum Thioether (Met) vor, allerdings starke Bindungen zu den Stickstoffen (His) und zum Thiolat (Cys⁻), es handelt sich also um eine (3+1)-Koordination. Es wurde bereits eine Vielzahl von Modellsubstanzen mit *N*- und *S*-Donoren entwickelt^[90-92], der Fokus liegt hier auf der Rolle des Thioethers, der auch in Enzymen wie Peptidylglycin- α -hydroxylierender Monooxygenase (PHM) und Dopamin- β -Monooxygenase (D β M) zur Stabilisierung der Cu-Zentren beiträgt, die neben den Elektronen auch Sauerstoff aktivieren.^[19, 23] Es sollte somit ein neutrales *NSSN*-Ligandensystem mit zwei

Thioetherfunktionen entwickelt werden, das die Ligandensphäre des Cu-Zentrums in den blauen Cu-Proteinen imitieren kann. Auf der Basis eines von Albrecht et al. verwendeten *NS*-Ligandensystems *mmb* (1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol) (**Abbildung 22**), dessen Cu-Komplexe sich als einfachste Modelle für die Zentren der Proteine eignen, allerdings als nicht luftstabil beschrieben wurden,^[15, 16] sollte ein stabilisiertes System verwendet werden. Daher wurden die literaturbekannten, von Reedjik et al. verwendeten Liganden 1,6-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexan (*bmbdh*) (**1**) und 1,7-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (*bmdhp*) (**2**) aufgegriffen (**Abbildung 22**).^[17, 18] Durch einen zusätzlichen Chelateffekt dieser vierzähligen Liganden im Vergleich zu den zweizähligen *mmb*-Systemen sollte versucht werden, ein luftstabiles Modellsystem für ein reduziertes Typ1-Cu-Zentrum zu entwickeln. Das gewünschte inerte Verhalten der neuen Cu^I-Spezies wurde durch UV/Vis-*in situ*-Messungen im Beisein von molekularem Sauerstoff untersucht.

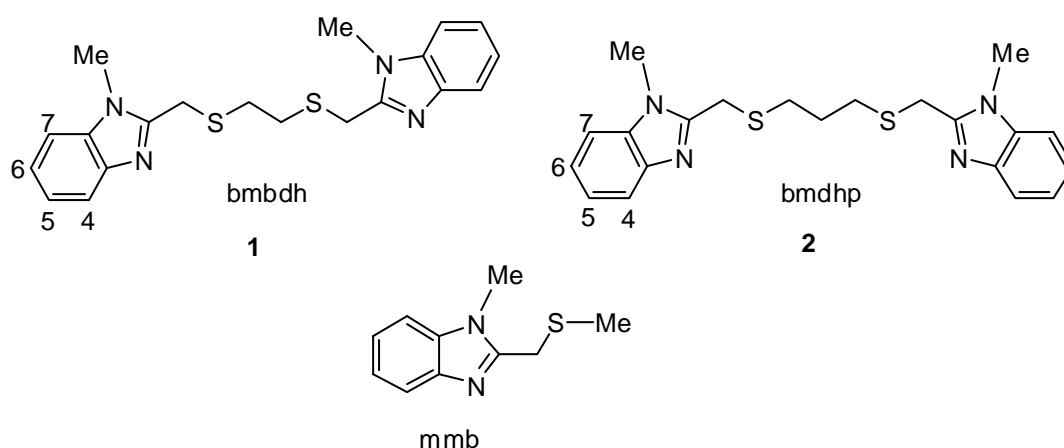


Abbildung 22. *N,S*-Ligand *mmb* (unten) sowie die *NSSN*-Systeme *bmbdh* (**1**)^[17] und *bmdhp* (**2**).^[18]

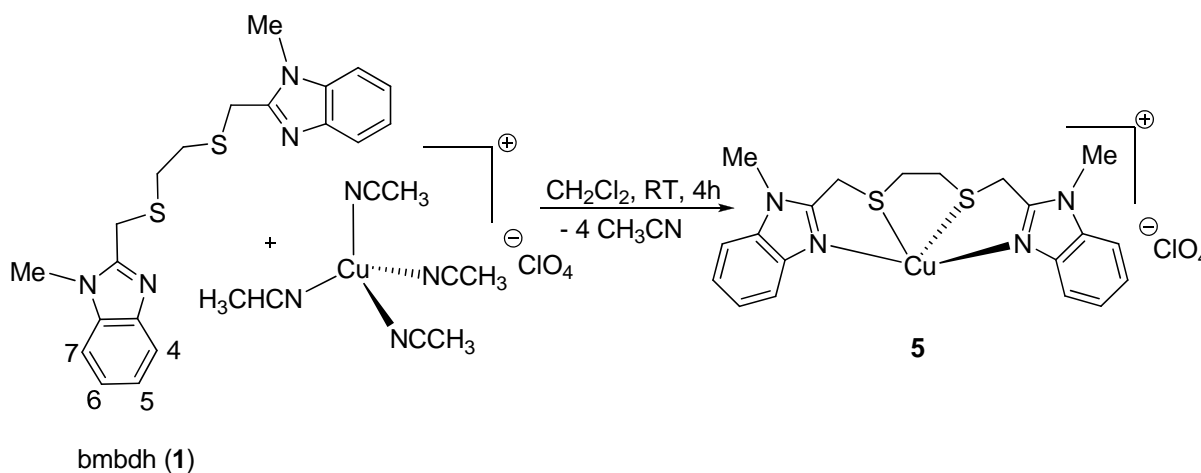
Der Elektronentransferprozess in Cu^{I/II}-Komplexen wird durch die Größe der Reorganisationsenergie beeinflusst.^[93] Die durch das Ligandensystem vorgegebene Koordinationssphäre ist entscheidend für die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung.^[5] Der Kompromiss zwischen idealer Cu^I- und idealer Cu^{II}-Koordinationssphäre in den Proteinen, der auch als entatischer Zustand bezeichnet wird, sollte auch für Cu-Komplexe der *NSSN*-Liganden erreicht werden.^[94] Diese Strukturen sollten dann mit ähnlichen oder äquivalenten Cu^{I/II}-Strukturen wie [Cu^I(*bbdhp*)(H₂O)](PF₆)_{0.66}(BF₄)_{0.3} (*bbdhp* = 1,7-Bis(2-benzimidazolyl)-2,6-dithiaheptan)^[95], [Cu^{II}(*bmdhp*)(H₂O)](ClO₄)₂^[18], [Cu(*mmb*)₂](BF₄)^[16]

und $[\text{Cu}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)^{[15]}$ verglichen werden. Das Augenmerk liegt neben der strukturellen Aufklärung auf elektrochemischen und spektroelektrochemischen Untersuchungen sowie *in situ*-ESR-Messungen, um die Eignung dieser Verbindungen als Elektronenüberträgermodell zu eruieren.

4.2 Synthese und Charakterisierung des Komplexes

[Cu(bmbdh)](ClO₄) (5)

Der Cu^I-Komplex $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ (**5**) wurde unter Inertgasatmosphäre in Dichlormethan synthetisiert (**Schema 3**). Die Vorstufe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$ wurde in sauerstofffreiem Dichlormethan gelöst und eine Suspension des Liganden bmbdh (**1**) in sauerstofffreiem Dichlormethan zugegeben. Die klare, farblose Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eingengt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung konnte 91% analysenreines, farbloses Produkt erhalten werden. Elementaranalyse: 43.58% C (ber.: 44.03%), 3.66% N (ber.: 4.06%) und 10.10% H (ber.: 10.27 %).



Schema 3. Reaktionsschema zur Synthese der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ (**5**).

Das Massenspektrum zeigt einen Peak bei 445.06 g/mol (ber.: 445.06 g/mol), der mit der Masse des Kations $[\text{Cu}(\text{bmbdh})]^+$ der Verbindung **5** übereinstimmt. Vergleicht man im ¹H-NMR-Spektrum (CD₃CN) den freien Liganden bmbdh (**1**) mit der Komplexverbindung **5**, so lassen sich deutliche Veränderungen erkennen. Die dem Schwefel benachbarten Protonen zeigen in Komplex **5** eine Tieffeldverschiebung um 0.16 ppm. Im aromatischen Bereich sieht man sowohl eine Verschiebung ins Tieffeld wie auch eine geringere Spin-Spin-Aufspaltung der CH^{7,7}- und CH^{4,4}-Protonen.

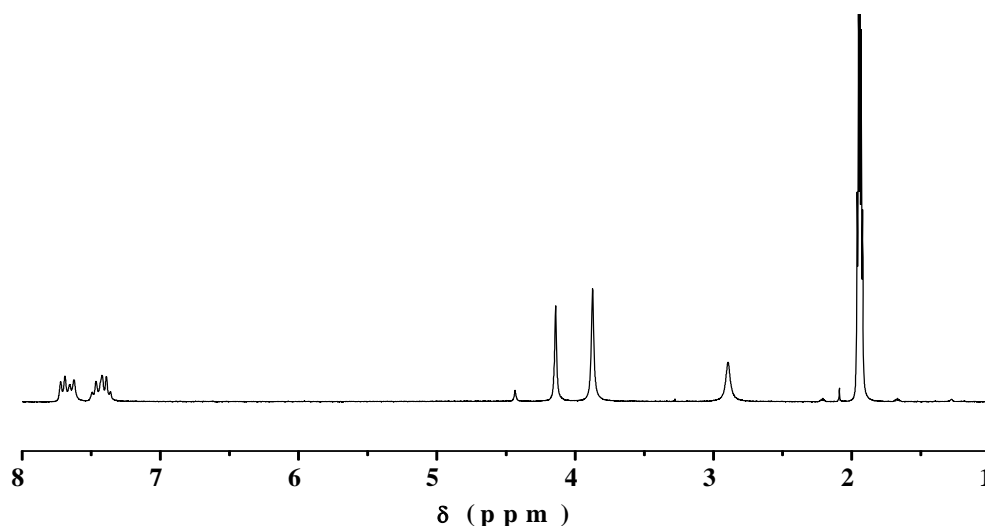


Abbildung 23. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ (**5**), aufgenommen in CD_3CN .

Tabelle 2. ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ (**5**) und des Liganden bmbdh (**1**) (Solvens: CD_3CN), sowie des Komplexes $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) und des Liganden bmdhp (**2**) (Solvens: CD_2Cl_2).

	CH_2	SCH_2	CH_3	CH_2S	$\text{CH}^{6,6}$	$\text{CH}^{5,5'}$	$\text{CH}^{7,7'}$	$\text{CH}^{4,4'}$
1	-	2.73 (4H,s)	3.76 (6H, s)	3.98 (4H, s)	7.18-7.29 (4H, m)		7.38 (2H, d)	7.63 (2H, d)
2	2.16 (2H, q)	2.58 (4H,t)	3.76 (6H, s)	3.81 (4H, s)		7.18-7.35(6H, m)		7.57 (2H, d)
5	-	^a 2.89 (4H, s)	3.87 (6H, s)	4.14 (4H, s)		7.42 (4H, m)	7.64 (2H, d)	7.71 (2H, d)
6	2.15 (2H, q)	^a 2.89 (4H,s)	3.91 (6H, s)	4.14 (4H, s)	7.31 (2H, t)	7.41 (2H, t)	7.51 (2H, d)	7.61 (2H, d)

^ageringe paramagnetische Verunreinigungen (Cu^{II}) führen zur Linienverbreiterung.

In **Abbildung 24** sind ein Strukturvorschlag für den Komplex **5** und eine literaturbekannte Cu^{II}-Struktur mit einem vergleichbaren *NN*-Liganden zu sehen.^[96]

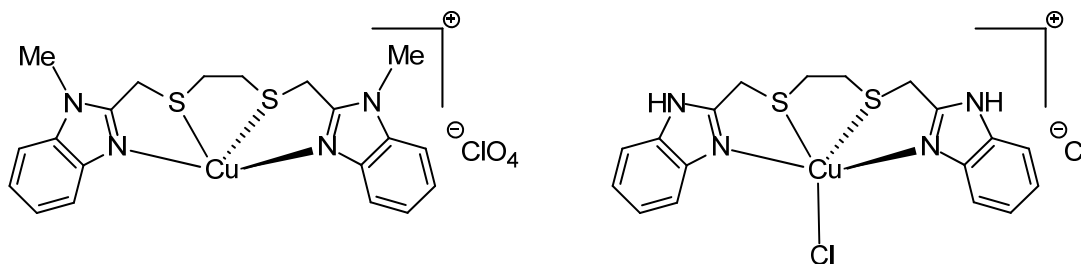


Abbildung 24. Strukturvorschlag für [Cu(bmbdh)](ClO₄) (**5**) (links), sowie ein Vergleich mit strukturell charakterisiertem [Cu(bbdh)(Cl)]Cl (rechts)^[96].

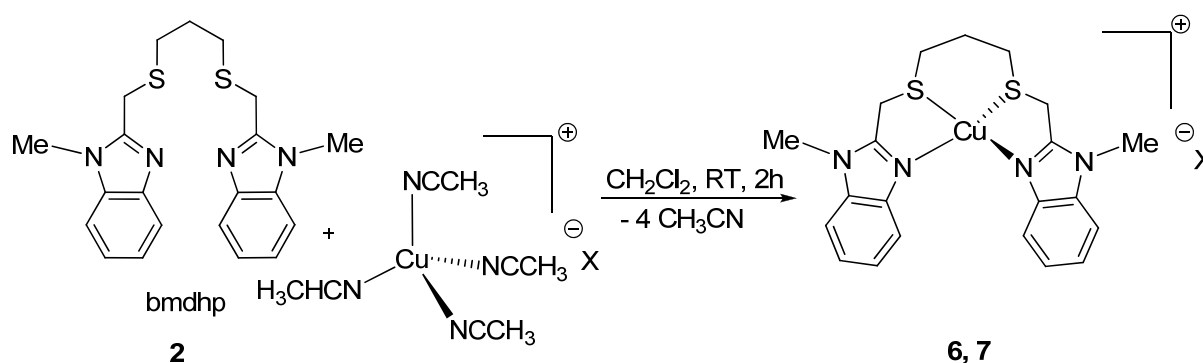
Die Komplexstruktur von [Cu(bbdh)(Cl)]Cl^[96] (bbdh: 1,6-Bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dihexan) (**Abbildung 24, rechts**) zeigt Cu-N-Bindungslängen von 1.961(6) Å und 1.968(6) Å sowie eine Koordination beider Thioethergruppen ans Cu^{II}-Zentrum mit Bindungslängen von 2.434(2) Å und 2.561(2) Å. Daraus lässt sich ableiten, dass auch im Komplex [Cu(bmbdh)](ClO₄) (**5**) eine *NSSN*-Koordinationsphäre am Cu^I-Zentrum vorliegen sollte, wie im Strukturvorschlag in **Abbildung 24** (links) dargestellt. Ein Grund dafür könnte der ausgeprägte Chelateffekt sein, der eine derartige Koordination erzwingt. Einen weiteren Hinweis auf eine *NSSN*-Koordination gibt auch der Vergleich einer Cu^I-Struktur des Komplexes [Cu(mmb)₂](BF₄)^[16] mit der Cu^{II}-Struktur der Verbindung [Cu(mmb)₂](ClO₄)(ClO₄)^[15]. In beiden Systemen liegt eine *NSSN* Koordination vor, trotz zweier separater *NS*-Ligandensysteme mit einem daher geringeren Chelateffekt als in den Liganden bmbdh (**1**) und bbdh.

4.3 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

[Cu(bmdhp)](ClO₄)(**6**) und [Cu(bmdhp)](SO₃CF₃)(**7**)

Die Synthesen der Verbindungen **6** und **7** wurden wie bei Verbindung **5** auch in sauerstofffreien trockenen Lösungsmitteln durchgeführt (**Schema 4**). Eine Lösung des Liganden in Dichlormethan wurde zu einer Lösung der jeweiligen Vorstufe [Cu(CH₃CN)₄](X) hinzugefügt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösungsmittelmenge der farblosen Komplexlösung der Verbindung **6** wurde reduziert, wodurch sich ein farbloser Feststoff absetzte. Der Komplex **7** hingegen wurde durch Überschichten mit Toluol aus der Dichlormethan-Lösung erhalten. Der Komplex **6** konnte in 82 % Ausbeute analysenrein erhalten werden, wie durch die Elementaranalyse mit 45.01% C (ber.: 45.07%), 4.38% N

(ber.: 4.32%) und 9.90% H (ber.: 10.01 %) gezeigt werden konnte. Die Verbindung **7** wurde analysenrein in 87% Ausbeute mit der Elementaranalyse von 42.76% C (ber.: 43.38%), 3.79% N (ber.: 3.97%) und 8.70% H (ber.: 9.20 %) erhalten. Die Massenspektroskopie zeigt für die Komplexe **6** und **7** einen Peak bei 459.07 g/mol (ber.: 459.07 g/mol) der dem Komplexfragment $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ zugeordnet werden kann.



Schema 4. Reaktionsschema zur Herstellung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) und $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**7**).

Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) wurden in Dichlormethan bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**7**) konnte in einer Dichlormethan/Toluol-Mischung im Verhältnis 10/1 bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert werden. Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **6** und **7** wurden von Prof. C.-Y. Su von der Sun Yat-Sen-University in Guangzhou, China durchgeführt. Die Packung der Verbindung **6** im Kristall ist in **Abbildung 25** dargestellt. Die Molekülstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ der Verbindung **6** ist in **Abbildung 26** abgebildet, die sehr ähnliche Verbindung **7** ist in **Abbildung 106** gezeigt. Die kristallographischen Daten der farblosen blockartigen Kristalle sind in **Tabelle 27** zu finden. Verbindung **6** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pna2_1$, der Komplex **7** jedoch monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$.

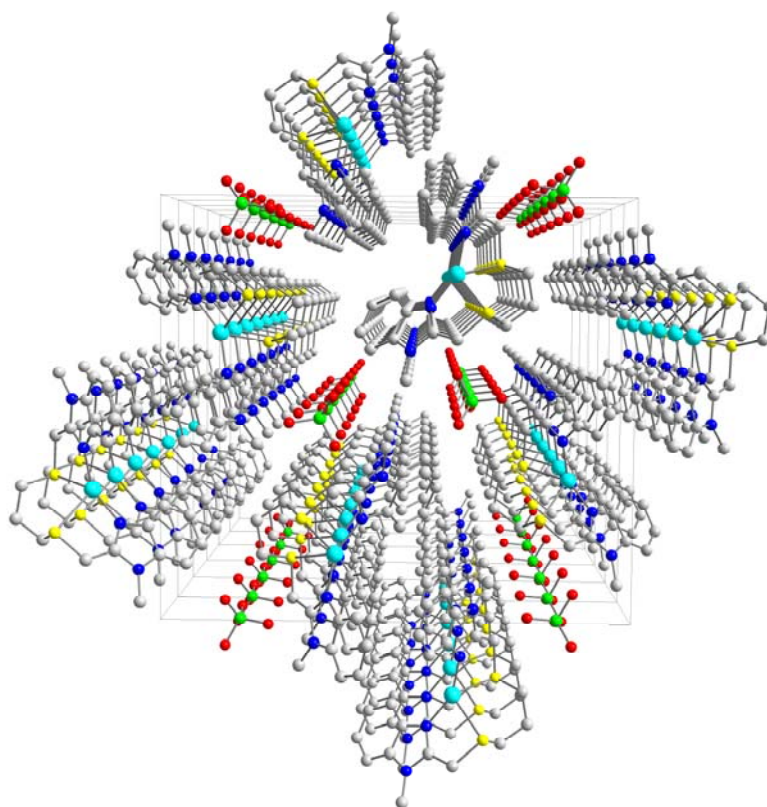


Abbildung 25. Packung der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) im Kristall.

Für Verbindung **6** können im Kristall wegen eines großen N-Cu-N-Winkels relativ frei zugängliche Cu^{I} -Zentren beobachtet werden, nicht aber eine “Röhren“-Bildung wie bei der Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{[16]}$.

Die Bindungslängen Cu-N liegen für den Komplex **6** im Mittel bei $1.944(3)$ Å sowie für Verbindung **7** im Mittel bei $1.936(3)$ Å (**Tabelle 4**). Dieser Unterschied lässt sich möglicherweise durch die unterschiedlichen Packungseffekte der Verbindungen **6** und **7** erklären, welche durch den Austausch des Gegenions hervorgerufen werden. Für die Komplexe **6** und **7** wurden keine Koordinationen der Gegenionen ClO_4^- und SO_3CF_3^- beobachtet.

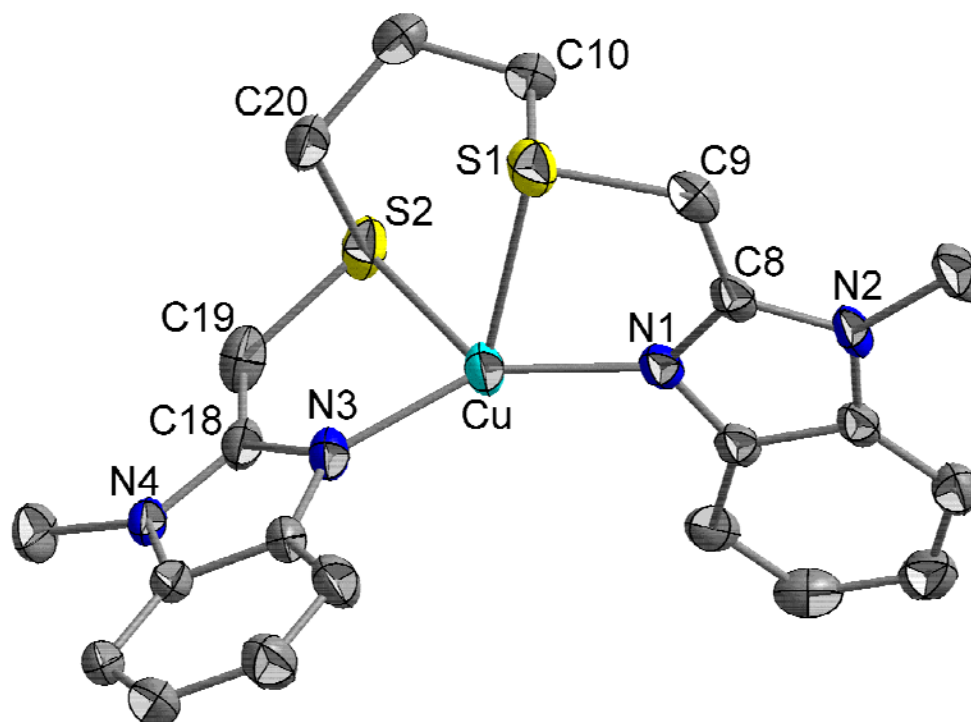


Abbildung 26. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ im Kristall der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**), die Bezifferung der Benzimidazolgruppen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

In **Abbildung 26** ist das Kation $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ der Verbindung **6** gezeigt. Cu^{I} liegt in einer verzerrten *NSSN*-Koordination vor (s.u.). Werden die Cu-N Bindungslängen mit weiteren Cu^{I} -Beispielen aus der Literatur^[16, 95] (**Tabelle 4**) verglichen, so zeigen diese kürzere Bindungen. Auffallende Unterschiede lassen sich allerdings in den $\text{Cu-S}^{\text{Thioether}}$ -Abständen erkennen. Die Cu-S-Bindungslängen der Komplexe **6** und **7** mit im Mittel 2.636(1) Å bzw. 2.683(1) Å sind kürzer als die Bindungslängen der literaturbekannten Verbindung $[\text{Cu}(\text{bbdhp})](\text{X})$ ^[95] mit 2.867(2) Å (**Tabelle 4**). Es könnte also von einer geringfügig stärkeren Bindung zum Schwefel ausgegangen werden, ähnlich wie es bei der Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16] der Fall ist. In den meisten Typ1-Cu-Proteinen sind längere $\text{Cu-S}^{\text{Thioether}}$ -Bindungen zu finden, dies wird in **Abbildung 21** deutlich, in welcher die Bindungslängen eines reduzierten Plastocyanin- Cu^{I} -Zentrums zu sehen sind.^[89] Ein relativ kurzer $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-S}^{\text{Thioether}}$ Abstand von 2.61 Å wurde für ein blaues Kupfer-Protein aus Gurken gefunden.^[97]

Werden die Winkel der Cu^{I} -Komplexe **6** und **7** verglichen, so weisen diese geringe Unterschiede auf, welche wahrscheinlich auf die Packungseffekte mit unterschiedlichen Anionen zurückzuführen sind. Beide Strukturen weisen einen großen N-Cu-N-Winkel auf (**Tabelle 4**), der jedoch im Vergleich mit dem schon fast linearen Winkel im

[Cu(mmb)₂](BF₄)-System (**Abbildung 27, unten links**) um etwa 10° geringer ausfällt. Eine Erklärung dafür könnte der *NSSN*-Ligand **2** liefern, welcher im Gegensatz zu den getrennten *NS*-Systemen *mmb* weniger Freiheitsgrade für die Koordination aufweist.

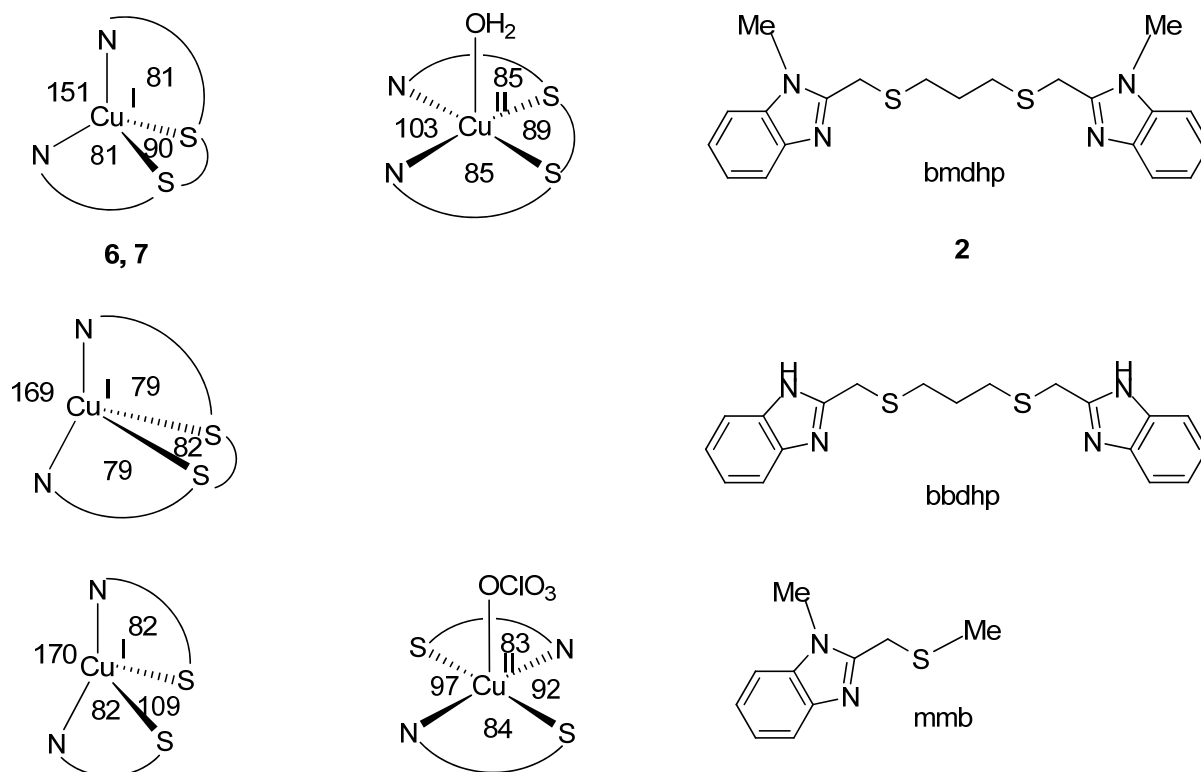


Abbildung 27. Koordinationsumgebung der Komplexe **6** und **7** (oben links) im Vergleich mit [Cu(bmdhp)(OH₂)](ClO₄)₂^[18] (oben rechts) [Cu(bbdhp)](PF₆)_{0.66}(BF₄)_{0.34} (bbdhp: 1,7-Bis(2-benzimidazolyl)2,6-dithiaheptan)^[95] (Mitte), [Cu(mmb)₂](BF₄)^[16] (unten links) und [Cu(mmb)₂](ClO₄)](ClO₄) (unten rechts); Winkel in °.

Wird die Struktur der Verbindung **6** mit der äquivalenten Cu^{II}-Struktur aus der Literatur^[18] (**Abbildung 27, oben rechts**) verglichen, so lässt sich die teilweise Übereinstimmung der Winkel trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre erkennen.

Das Maß der Verzerrung zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide kann durch den Parameter τ angegeben werden.^[18] Die Definition lautet:

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60^\circ} \quad \text{für } [\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2^{[18]} \quad \alpha = 144^\circ \text{ und } \beta = 173^\circ$$

Wobei τ bei einer idealen quadratischen Pyramide den Wert „0“ und bei einer idealen trigonalen Bipyramide den Wert „1“ annehmen würde. Für die Verbindung [Cu(bmdhp)(OH₂)](ClO₄)₂ wurde berechnet: $\tau = 0.48$ ^[18].

Dies zeigt, dass die Struktur der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide liegt.

Der N-Cu-N-Winkel mit 152° für Verbindung **6** ist wesentlich größer als in der Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] mit 103° (**Tabelle 3**). Die Chelat-Winkel S-Cu-S mit 92° für Cu^{I} und 89° für Cu^{II} sowie die N-Cu-S-Winkel mit 81° für Cu^{I} und 85° für Cu^{II} weisen nur geringe Unterschiede auf. Großen Unterschied hingegen zeigen die N-Cu-S-Winkel der 2+2 Koordination am Cu^{I} mit 122° im Vergleich zu 144° in der Cu^{II} Form. In der Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] ist die fünfte Koordinationstelle durch Wasser gesättigt.

Der Vergleich der Cu-N-Bindungslängen weist darauf hin, dass Komplex **6** mit ca. $1.943(3) \text{ \AA}$ eine geringfügig kürzere Bindung im Vergleich zum äquivalenten Cu^{II} -Komplex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] mit ca. $1.997(4) \text{ \AA}$ zeigt (**Tabelle 3**). Dies lässt sich durch Rückbindungsanteile des Cu^{I} -Ions zu Benzimidazol und der damit verbundenen Stärkung der Bindung erklären. Der Cu^{II} -Komplex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ weist einen durchschnittlichen Cu-S-Abstand von $2.333(1) \text{ \AA}$ auf, der, wie auch bei $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[15] mit einem gemittelten Abstand von $2.432(1) \text{ \AA}$, im Vergleich zu den jeweiligen Cu^{I} -Komplexen deutlich kürzer ist (**Tabelle 3**). Hervorgerufen wird eine Verkürzung der Cu-S-Bindung durch die höhere Ladung der Metallzentren in den Cu^{II} -Spezies.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und Winkel ($^\circ$) des Cu^{I} -Komplexes $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) im Vergleich mit dem Cu^{II} -Komplex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18]

	$[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (6)		$[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)_2$ ^[18]
Cu-N	$1.943(3)$	<	$1.997(4)$
Cu-S	$2.659(1)$	>	$2.328(1)$
N-Cu-N	$152.21(2)$	>>	$102.7(2)$
S-Cu-S	$92.35(4)$	>	$88.69(5)$
S-Cu-N	$80.02(9)$	<	$85.0(1)$
N-Cu-S	$121.71(10)$	<<	$143.9(1)$

In einer Cu^{I} -Struktur (**Abbildung 27, Mitte**)^[95] lässt sich der N-Cu-N-Winkel durch geringe Modifikationen der Benzimidazolgruppen auf 169° erweitern. Auch die Cu-S-Bindung wird mit $2.867(2) \text{ \AA}$ deutlich schwächer (**Tabelle 4**). Gründe hierfür können einerseits das im

Vergleich zu **2** leicht veränderte bbdhp-System sein, aber auch H-Brücken-Wechselwirkungen und Packungseffekte, die durch ein bestimmtes Anionenverhältnis in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bbdhp})](\text{PF}_6)_{0.66}(\text{BF}_4)_{0.34}$ zustande kommen.^[95]

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) der Komplexe **6** und **7** im Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{bbdhp})](\text{PF}_6)_{0.66}(\text{BF}_4)_{0.34}$ (bbdhp: 1,7-Bis(2-benzimidazolyl)2,6-dithiaheptan)^[95] und $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16].

	$[\text{Cu}(\text{bmdhp})]$ (ClO_4) (6)	$[\text{Cu}(\text{bmdhp})]$ (SO_3CF_3) (7)	$\text{Cu}(\text{bbdhp})(\text{X})$ ^[95]	$[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16]
Cu-N	1.943(3)	1.937(3)	1.918(4)	1.920(2)
Cu-N	1.944(3)	1.934(3)	1.918(4)	1.920(2)
Cu-S	2.650(1)	2.630(1)	2.867(2)	2.622(1)
Cu-S	2.621(1)	2.735(1)	2.867(2)	2.622(1)
N-Cu-N	152.21(12)	149.31(12)	168.5(2)	169.8(1)
S-Cu-N	121.71(10)	124.18(9)	109.7(2)	103.56(6)
S-Cu-N	82.07(9)	79.91(9)	79.3(2)	82.47(6)
N-Cu-S	80.02(9)	82.14(9)	79.3(2)	82.47(6)
S-Cu-S	92.35(4)	87.55(3)	81.79(83)	109.33(3)
N-Cu-S	116.59(9)	120.34(9)	109.7(2)	103.56(6)

Werden die Komplexe des Liganden **2** mit den Cu^{I} - und Cu^{II} -Komplexen der mmb-Liganden strukturell verglichen, so stellt man Parallelen fest, obwohl es sich bei den mmb-Liganden um zweizählige *NS*-Systeme handelt. Der $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ Komplex zeigt einen N-Cu-N-Winkel von 170° , allerdings ist bei dem $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ Komplex der vergleichbare Winkel mit 172° kaum verändert (**Tabelle 5**). Es zeigt sich für die Komplexe **6** und **7** sowie für $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ eine verzerrte der Tetraederstruktur.

Die fünfte Koordinationsstelle wird im Komplex $\text{Cu}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[15] durch ein schwach gebundenes ClO_4^- -Gegenion, in Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] durch Wasser ausgefüllt. In den Typ1-Cu-Zentren liegt eine $\text{Cu}^{\text{II}}-(\text{His})_2(\text{Cys}^-)$ -Koordination vor, die durch Methionin in größerem Abstand und manchmal noch durch einen schwachen O-Donor stabilisiert wird.^[89, 98]

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) der Kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[15].

	$[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18]		$[\text{Cu}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[15]
Cu-N	1.997(4)		1.949(3)
Cu-N	1.950(4)		1.941(3)
Cu-S	2.328(1)	<	2.419(1)
Cu-S	2.337(1)	<	2.444(1)
N-Cu-N	102.7(2)	<<	172.5(1)
S-Cu-N	172.7(1)		92.3(1)
S-Cu-N	85.0(1)		83.6(1)
N-Cu-S	84.5(1)		83.1(1)
S-Cu-S	88.69(5)	<	145.18(5)
N-Cu-S	143.9(1)		96.9(1)

Durch eine DFT(ADF)-Berechnung des Elektronenschemas des $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mb})_2]^+$ -Systems (mb: 2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol), das als Modellsystem für den $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ Komplex herangezogen wurde, konnte die Elektronendichteverteilung beschrieben werden.^[16] Da das in den Komplexen **6** und **7** verwendete *NSSN*-Ligandensystem dem *NS,NS*-System ähnlich ist, kann eine ähnliche Verteilung der Spindichte angenommen werden. Für das $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mb})_2]^+$ -System wird von einer Verteilung der Elektronendichte im HOMO von etwa 59% in d-Orbitalen und etwa 22% in den p-Orbitalen des Schwefels ausgegangen.^[16] In der Cu^{II} -Form ist die Spindichte im SOMO nur noch 40% Cu-zentriert, wodurch sowohl eine weitere Koordination am Cu-Zentrum stattfinden kann, als auch die Bindungslängen zum Thioether verkürzt werden.^[16]

4.4 Elektrochemie

Bei Modellen für blaue Cu-Proteine sind die geometrischen Eigenschaften der Komplexe wie auch die Elektronenübertragungsrate entscheidend. In diesen Cu-Proteinen liegt eine Koordination am Typ1-Cu-Zentrum vor, die bei einem Wechsel der Oxidationszahl keiner großen Änderung bedarf.^[99]

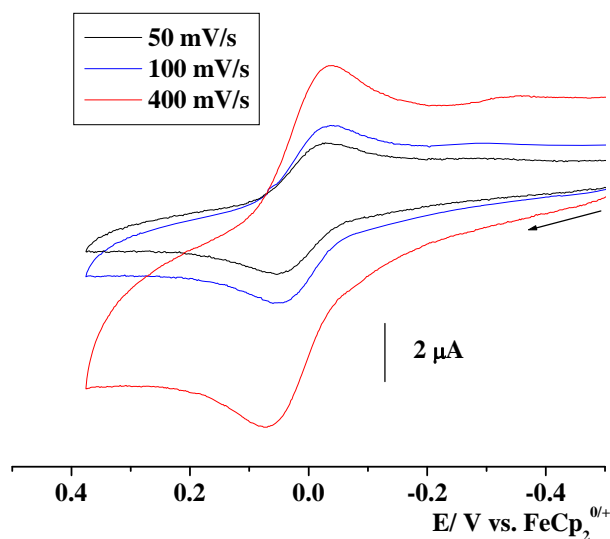


Abbildung 28. Cyclovoltammogramme des Komplexes **5** [Cu(bmbdh)]ClO₄ in CH₃CN/0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25°C, gemessen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

In **Abbildung 28** sind die Cyclovoltammogramme der Verbindung **5** abgebildet, genaue Zahlenwerte sind in **Tabelle 6** aufgeführt und mit literaturbekannten Werten verglichen. Es wird deutlich, dass die Cu^{II}-Verbindung [Cu(bbdh)]Cl₂ (bbdh: 1,6-Bis(benzimidazol-2-yl)-2,5-dithiaheptan) aus der Literatur^[100] (**Abbildung 23**) einen Peakpotentialunterschied von 130 mV zeigt und somit eine höhere Reorganisationsenergie aufweist als Verbindung **5** mit 90 mV, beide gemessen mit 50 mV/s. Das Ligandensystem unterscheidet sich nur durch die Methylgruppen am Stickstoff der Benzimidazolgruppen, allerdings wird in diesem Cu^{II}-Komplex die fünfte Koordinationsstelle durch Chlorid besetzt^[96, 100], in der elektrochemisch induzierten Spezies wird diese wahrscheinlich durch Acetonitril eingenommen.

Dies ist ein Hinweis auf eine verzerrte Cu^I- Struktur der Verbindung **5**, wie für die Komplexe **6** und **7** gezeigt, welche sich nach Umorientierung zu einer Cu^{II}-Form oxidieren lässt. Die *in situ* erzeugte Cu^{II}-Form des Komplexes **5** könnte Ähnlichkeiten mit der Verbindung [Cu(bbdh)]Cl₂ aufweisen, welche in einer verzerrten Bipyramide vorliegt.^[96] Die gleichen niedrigen Halbstufenpotentiale der Verbindung **5** und des Komplexes [Cu(bbdh)]Cl₂ bei je 0.01 V sind ein weiterer Hinweis auf Ähnlichkeit der elektrochemisch erzeugten Cu^{II}-Form und der synthetisierten Spezies.^[100]

Bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten steigt auch der Peakpotentialunterschied geringfügig an, was auf eine kinetische Limitierung der Koordinationsveränderung hinweist.

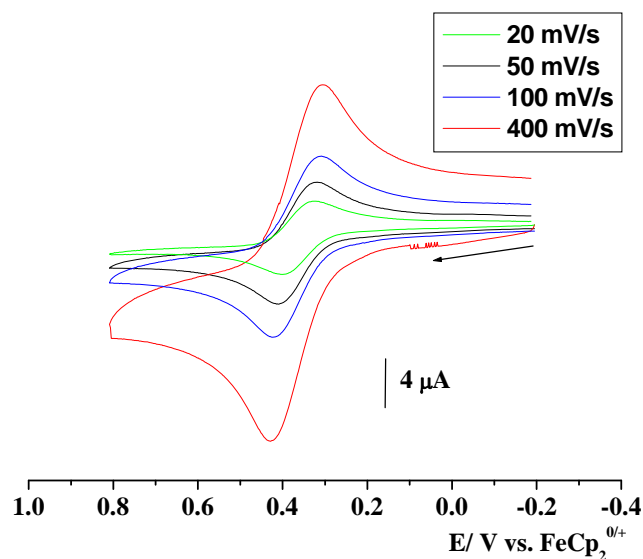


Abbildung 29. Cyclovoltammogramme des Komplexes **6** $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 25°C gemessen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Wie auch für Verbindung **5** konnten die cyclovoltammetrischen Messungen des Komplexes $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) die kleine Reorganisationsenergie belegen. Die synthetisierte Cu^{II} -Form $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] weist ein koordiniertes Wassermolekül auf, in der elektrochemisch generierten Form könnte ein Perchlorat- oder ein Hexafluorophosphat-Anion diese Position übernehmen, da in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan gemessen wurde. Wie aus **Tabelle 6** zu entnehmen ist, liegt bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s ein ungehemmter Elektronentransfer vor (**Abbildung 29**). Bei einer Geschwindigkeit von 400 mV/s steigt die Potentialdifferenz auf über 100 mV an, was zeigt, dass kein völlig reversibler Prozess vorliegt und die Koordinationsänderung wie auch bei Verbindung **5** kinetisch limitiert ist. Werden diese Werte mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16] verglichen, so zeigt sich auch dort, trotz eines flexibleren Systems mit zwei *NS*-Liganden, ein Anstieg der Peakpotentialdifferenz bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten. Werden die Cu^{II} -Strukturen $[\text{Cu}(\text{bbdh})]\text{Cl}_2$ ^[96], $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ^[18] und $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[15] miteinander verglichen, so lässt sich für keine Verbindung eine ideale trigonale Bipyramide oder quadratische Pyramide erkennen, sondern vielmehr in allen Fällen eine verzerrte Struktur. Daraus resultieren die wenig gehemmten Elektronenübertragungen, die in den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen **5**, **6** und $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16] zu erkennen sind. Der im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16] etwas größere Peakpotentialunterschied für die Verbindung **6** kann von

der geringeren Flexibilität dieses *NSSN*-Systems im Vergleich zum flexibleren *NS,NS*-System herrühren. Die etwas geringere Peakpotentialdifferenz in Komplex **5** könnte möglicherweise von einem gespannteren Cu^{I} -System, mit einer kürzeren CH_2 -Brücke zwischen den Thioethern, oder durch das koordinierende Lösungsmittel Acetonitril hervorgerufen werden. Vergleicht man die Halbstufenpotentiale der Komplexe $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{[16]}$ und **6**, welche beide in Dichlormethan gemessen wurden, so kann für **6** eine Verschiebung um über 60 mV zu positiverem Potential festgestellt werden. Möglicherweise forciert die veränderte Koordinationsweise des vierzähligen *NSSN*-Systems eine geringere Elektronendichte am Cu^{I} -Zentrum. Damit kann die Verschiebung des Halbstufenpotentials von **6** zu höherem Potential im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{[16]}$ erklärt werden.

Tabelle 6. Redoxpotentiale ([V] vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$) und Peakpotentialunterschiede (mV) des Liganden **2** sowie der Komplexe **5** und **6** verglichen mit Literaturwerten.

	2	5	6	$[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)^{[16]}$	$[\text{Cu}(\text{bbdh})]\text{Cl}_2^{[100]}$
$E_{1/2}(100 \text{ mV/s})^{\text{a}}$	$E_{\text{pa}}: +0.98$	$+0.01^{\text{b}}$	$+0.37$	$+0.31$	$E_{\text{pa}}: +0.06^{\text{b}}$ $E_{\text{pc}}: -0.07^{\text{b}}$
$\Delta E(20 \text{ mV/s})$		-	90	70	-
$\Delta E(50 \text{ mV/s})$		90^{b}	90	-	130^{b}
$\Delta E(100 \text{ mV/s})$		90^{b}	120	-	130^{b}
$\Delta E(400 \text{ mV/s})$		110^{b}	120	-	-

^afalls nicht anders angegeben Redoxpotentiale als $E_{1/2}$; gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/ 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

^bgemessen in Acetonitril.

4.5 UV/Vis-Spektroelektrochemie und ESR-Spektroelektrochemie

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ **6** zeigt in Dichlormethan intensive Absorptionsbanden bei 241 nm und 269 nm, welche durch den Vergleich mit dem Spektrum des Liganden bmdhp (**2**) $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können.

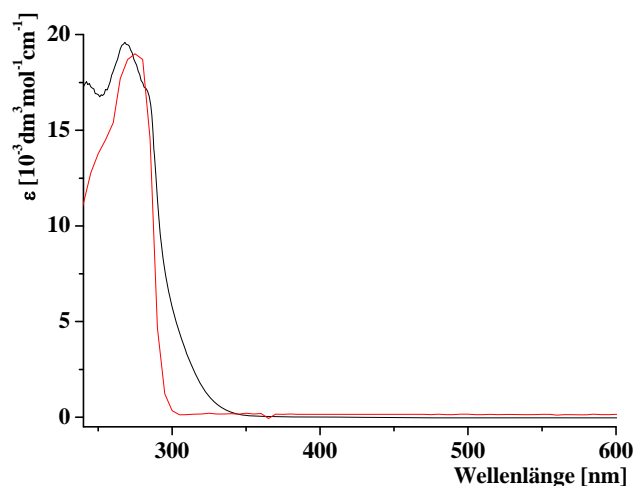


Abbildung 30 UV/Vis-Spektren des Liganden bmdhp (**2**) (rot) sowie des Komplexes **6** (schwarz) gemessen in CH_2Cl_2 .

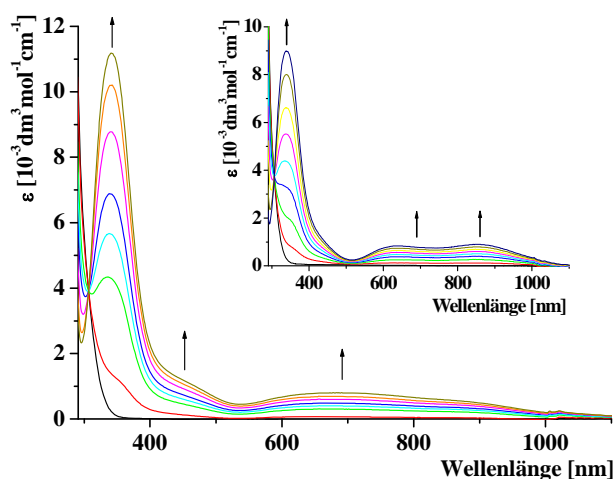


Abbildung 31. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{BF}_4)$ (**6**) in CH_2Cl_2 und CH_3CN (rechts oben) / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 25 °C.

Das UV/Vis-Spektrum der elektrochemisch oxidierten Spezies der Verbindung **6** in Dichlormethan weist bei 343 nm und 690 nm anwachsende Absorptionsbanden auf. Die anwachsende höherenergetische Bande kann einem LMCT $S \rightarrow Cu^{II}$ -Übergang zugeordnet werden, die schwächere Absorption im langwelligeren Bereich rührt von verbotenen $d \rightarrow d$ -Übergängen in der $(d^9)Cu^{II}$ -Spezies her. In **Abbildung 31** ist die spektroelektrochemische Messung in Dichlormethan gezeigt, als Einschub zum Vergleich die Messung in Acetonitril. Es wird deutlich, dass das Lösungsmittel Einfluss auf das Absorptionsspektrum nimmt. In Acetonitril sind $d \rightarrow d$ -Übergänge in Form zweier Absorptionsmaxima sichtbar. Dies könnte mit der Koordination von Acetonitril anstelle eines schwach wechselwirkenden Gegenions erklärt werden, welche zur Modifikation der Ligandenfeldaufspaltung führt. Werden die Absorptionsbanden der elektrochemisch erzeugten Cu^{II} -Spezies der Verbindung **6** mit den Banden des Komplexes $[Cu(bmdhp)(OH_2)](ClO_4)_2$ ^[18] verglichen, so zeigt sich, wie in **Tabelle 7** zu erkennen ist, große Ähnlichkeit.

Tabelle 7. Daten der UV/Vis-Spektren und der UV/Vis-spektroelektrochemischen Oxidation der Komplexe $[Cu(bmdhp)](ClO_4)$ (**6**) in CH_2Cl_2 und CH_3CN im Vergleich mit $[Cu(bmdhp)(OH_2)](ClO_4)_2$.^[18]

Verbindung	λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$])			
2 ^b	250 (sh)			
	278 (18706)			
6 ^b	241 (17705)			
	270 (19379)			
[6] ^{+ a}	241 (17542)	343 (11200)	451 (1247)	690 (sh)
	270 (19708)			
[6] ^{+ c}	274 (33407)	343 (110509)	630 (sh)	870 (sh)
$[Cu(bmdhp)(OH_2)](ClO_4)_2$ ^{[18] c}		335	640	860

^agemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 25 °C.

^bgemessen in CH_2Cl_2 .

^cgemessen in CH_3CN / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 25 °C.

Der reversible Oxidationsprozess in der Cyclovoltammetrie und in der UV/Vis-Spektroelektrochemie macht eine weitere Untersuchung der elektrochemisch erzeugten Spezies $[6]^+$ sinnvoll. Für die ESR-spektroelektrochemische Messung wurde der Komplex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) in Dichlormethan *in situ* oxidiert, in flüssigem Stickstoff eingefroren, und der glasartige Feststoff wurde im ESR-Spektrometer vermessen.

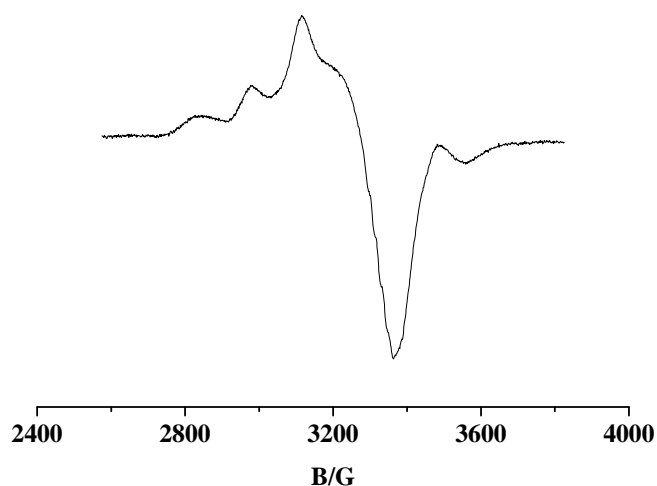


Abbildung 32. X-Band-ESR-Spektrum bei -163 °C der Verbindung $[6]^+$ generiert durch eine *in situ* elektrochemische Oxidation des Komplexes **6** in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung.

In **Abbildung 32** ist ein typisches anisotropes, axiales Cu^{II} -Signal zu sehen, mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\parallel} = 2.201$, $g_{\perp} = 2.035$) und zwei Kopplungskonstanten von 148 G (Cu) bzw. 30 G . Das ESR-Signal der oxidierten Verbindung $[6]^+$ deutet auf eine eher quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung des $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-d}^9$ -Systems mit Spin im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital hin.

Die Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2(\text{ClO}_4)]^+ [15]$ zeigt ein ähnliches ESR-Spektrum ($g_{\parallel} = 2.358$, $g_{\perp} = 2.074$ und $A = 134\text{ G}$) was auf ähnliche Geometrie hinweist. Das ESR-Signal des Komplexes $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} [18]$ weist eine schwache Aufspaltung im \perp -Bereich ($g_{\parallel} = 2.267$, $g_{\perp} = 2.088/2.072$ und $A = 140\text{ G}$) auf, und daher eine etwas geringere Symmetrie.

4.6 Reaktivität gegenüber Disauerstoff

Die Versuche zur Reaktivität gegenüber O_2 zeigen, dass der größere Chelateffekt der Liganden **1** und **2** im Vergleich zu **mmb** deutlich stabilere Komplexe liefert. Das in **Abbildung 33** aufgeführte qualitative UV/Vis-Spektrum in Aceton zeigt die langsame Reaktion der Verbindung **6** gegenüber O_2 bei Raumtemperatur, wobei die nur in Acetonitril lösliche Verbindung **5** noch geringere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Für die Oxidation der Verbindung **6** lassen sich die anwachsenden Banden bei 370 nm (sh) und 620 nm (sh) erkennen. Die Reaktion der Verbindung **6** mit O_2 in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril war noch langsamer, oder brachte gar keine Veränderungen mit sich. Ein näherer Vergleich mit den literaturbekannten Werten^[18] und mit den elektrochemisch erzeugten Cu^{II} -Formen ist nur bedingt möglich, da der Lösungsmiteinfluss in **Abbildung 31** zu erkennen ist.

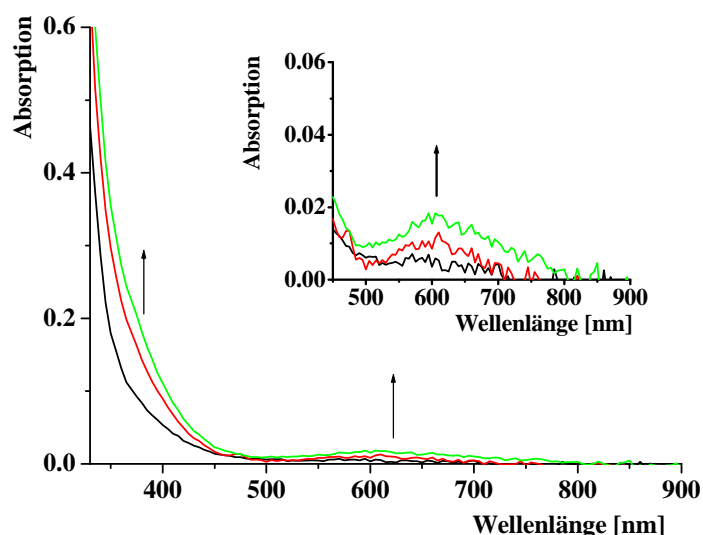


Abbildung 33. Zeitabhängiges UV/Vis-Absorptionsspektrum des Komplexes **6** in Aceton bei 25°C während der Reaktion mit Disauerstoff (schwarz: nach 1 h, rot: nach 12 h, grün: nach 24 h).

Der Komplex $[Cu(mmb)_2](BF_4)^{[16]}$ zeigt, wie berichtet wird, Reaktivität gegenüber O_2 . Grund für eine derartig geringe Reaktivität der Komplexe **5** und **6** gegenüber O_2 in Lösung könnte der zusätzlich vorhandene Chelateffekt sein. Möglicherweise trägt auch eine geringfügig höhere Abschirmung des Cu^I -Zentrums in den Komplexen **5** und **6** zur Stabilität bei. Im Festkörper wäre die unterschiedliche Packungsweise (**Abbildung 24**), welche im Fall der

Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ röhrenartige Kanäle ausbildet, als Grund für die verschiedenen empfindlichen Systeme zu nennen.^[16]

4.7 Zusammenfassung

Die verwendeten neutralen *NSSN*-Liganden **1** und **2**, die im Vergleich zur Ligandensphäre in blauen Cu-Proteinen keine Cys⁻-Funktion verwenden, können Cu^I-Komplexe stabilisieren, wie sich in den synthetisierten Cu^I-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ (**7**) und $[\text{Cu}(\text{bmbdh})](\text{ClO}_4)$ (**5**) zeigt. Der Vergleich mit den äquivalenten oder sehr ähnlichen Cu^{II}-Verbindungen aus der Literatur^[96, 101] lässt erkennen, dass diese Systeme verschiedene Koordinationssphären ausbilden können. Durch N-Cu-N-Winkel von etwa 150 ° für die Verbindungen **6** und **7** wird klar, dass diese Liganden mit zwei Benzimidazolgruppen sowie zwei Thioether-Funktionen stark verzerrte Vierfachkoordination ausbilden, was einem elektrochemisch induzierten Übergang zu annähernd quadratisch planarem Cu^{II} sehr zuträglich ist. Der in der Literatur bekannte Cu^{II}-Komplex $[\text{Cu}(\text{bmdhp})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)$ ^[18] liegt in einer Koordinationsweise vor, die sich zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide einordnen lässt ($\tau = 0.48$). Die elektrochemisch induzierte Cu^{II}-Form der Verbindung **6** scheint ähnlich vorzuliegen, wodurch sich der wenig gehemmte Wechsel zwischen den Oxidationsstufen erklären ließe. Mit diesen vierzähligen Liganden wurde ein System erzeugt, das mindestens bei Vorschubgeschwindigkeiten bis 100 mV/s für die Komplexe **5** und **6** einen raschen Elektronentransfer wie bei Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16] ermöglicht. Aufgrund des größeren Chelateffekts und der anderen Packungsart im Festkörper stellen diese Komplexe luftstabile Modellsysteme für Typ1-Cu-Zentren dar. Die Stabilisierung der Cu^I-Formen dieser Komplexe lässt sich durch die Stabilisierung über den Schwefel erklären, der die Möglichkeit einer Rückbindung in die leeren d-Orbitale ermöglicht und somit die Elektronendichte am Cu^I-Zentrum verringert. Ähnlich wie beim literaturbekannten System $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ ^[16] liegt das Halbstufenpotential für den Komplex **6** bei 0.37 V. Das Redoxpotential für die elektrochemische Oxidation liegt für die Verbindung **5** bei 0.01 V, weist also ein niedrigeres Halbstufenpotential auf. Der Unterschied von Komplex **5** und Komplex **6** ist allerdings nur bedingt vergleichbar, da Komplex **5** wegen der Löslichkeit nicht in Dichlormethan gemessen werden konnte.

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich um luftstabile Cu^I-Komplexe, wodurch deutlich wird, dass ein niedriges Potential der elektrochemischen Oxidation nicht zwangsweise mit der Reaktivität gegenüber O₂ korreliert.

Es ist also gelungen sauerstoffresistente, unter bestimmten Bedingungen reversibel oxidierbare, Cu^I-N₃S₂-Chelat-Modellsysteme für ein in blauen Cu-Proteinen vorkommendes Elektronenüberträgersystem zu entwickeln.

5. Ruthenium- und Platin-Komplexe mit den Liganden bmdhp und dml

5.1 Einleitung

N(Histidin)- und S(Methionin)-haltige Liganden sind in Bezug auf die Nachbildung der aktiven Zentren von blauen Cu-Proteinen oder Enzymen wie z.B. Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase von großem Interesse. Der in Kapitel 3 angesprochene Cu^I-Komplex mit dem Liganden 1,7-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (bmdhp) (**2**) (**Abbildung 35**) wird durch den Chelateffekt sowie durch mögliche Rückbindung in die leeren d-Orbitale der Thioether stabilisiert, ein elektrochemisch wenig gehemmter Übergang zu Cu^{II} wird ermöglicht. Es sollen nun im Fall des Liganden bmdhp (**2**) die Flexibilität der Koordination sowie die Effekte auf die Elektrochemie auch in Bezug auf andere Metallzentren wie Ruthenium(II) und Platin(II) untersucht werden. In der Literatur sind reine *N*-Liganden^[102-110] für Ruthenium(II)-Zentren bekannt, allerdings gibt es nur wenige Beispiele von gemischten *N,S*-^[111] sowie *NSSN*-Chelatliganden am Ruthenium(II).^[112-114] In dieser Arbeit soll daher der [Ru(bmdhp)Cl]Cl-Komplex (**8**) dargestellt und untersucht werden und dem einzigen strukturell vergleichbaren System [Ru(bbdo)(phen)](PF₆)₂^[113] (bbdo= 1,8-Bis(benzimidazol-2-yl)-3,6-dithiooctan) gegenübergestellt werden.

Des Weiteren besteht ein Interesse, den Einfluss dieses bmdhp-Liganden auf das Redoxverhalten des Metallzentrums sowie auf evtl. vorhandene Coliganden zu untersuchen. Es wurde das System [Ru(bmdhp)(dml)](ClO₄)₂ (dml: 1,3-Dimethylumazin (**10**)) gewählt, um es mit literaturbekannten Komplexen ohne Thioetherfunktionen wie [Ru(bpy)₂(dml)](PF₆)^[115] und [Ru(L)(bpy)₂](PF₆) (L= 2-Benzoylpyridin)^[116] zu vergleichen. Heterocyclische, bioinspirierte Liganden wie Pterin, Lumazin und Flavin (auf einem Alloxazin/Iso-alloxazin-Tautomerenpaar basierend), die als redoxaktive Cofaktoren für Eisen-Schwefel-Cluster^[117] und molybdänhaltige Proteine^[5] fungieren, können in einer *NO*-Koordination am Metallzentrum Fünfringe ausbilden.^[118, 119] Diese drei Systeme besitzen alle eine α -Carbonylpyrazin-Koordinationseinheit (**Abbildung 34**) und wirken als starke π -Akzeptorliganden.^[115, 120, 121]

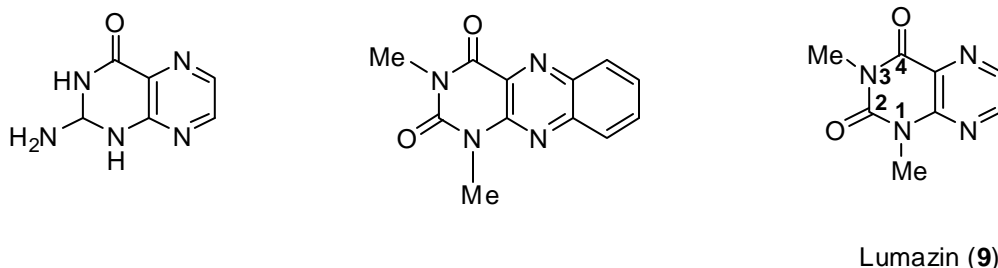


Abbildung 34. Potentielle Liganden Pterin (links), 1,3-Dimethylalloxazin (Mitte) und 1,3-Dimethylalumazin (dml) (9) (rechts).

Am Beispiel von Liganden mit stärker ausgedehntem π -System, den Alloxazinen (**Abbildung 34**, Mitte), konnte gezeigt werden, dass weiche, elektronenreichere Metallzentren die neutrale Form der *NO*-Koordinatation bevorzugen, die 'normal' elektrophilen Metallzentren allerdings eine Semichinon-Koordinatation vorziehen.^[118] Besonders alkylsubstituierte Lumazine wie das hier verwendete 1,3-Dimethylalumazin (9) zeigen sich als Liganden für eine Koordinatation an elektronenreichen Metallzentren wie Ru^{II} geeignet.^[122]

Neben der Untersuchung der Einflüsse des Liganden **2** auf Ruthenium und den Coliganden 1,3-Dimethylalumazin sollen auch die strukturellen Eigenschaften in einem Dichloroplatin(II)-Komplex untersucht werden.

Es wurden bereits Erfahrungen mit *NS*-Chelatliganden (**Abbildung 35**) wie 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol (mmb) und 1-Methyl-(2-*tert*-butylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol (mtb) an Pt^{II} -Zentren gesammelt.^[123]

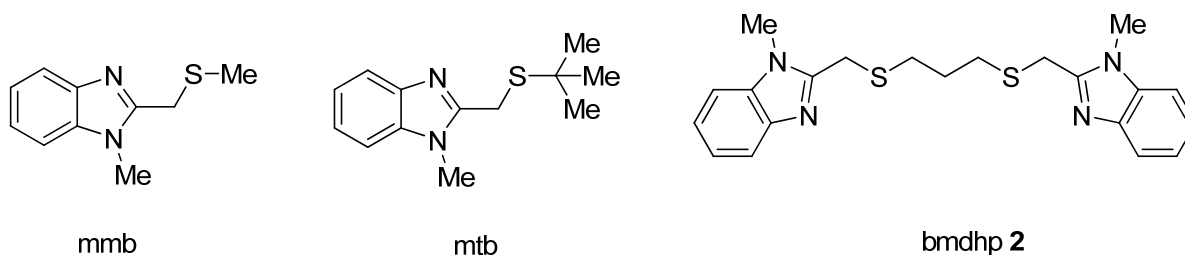


Abbildung 35. *NS*-Liganden mmb, mtb und der Ligand **2**.

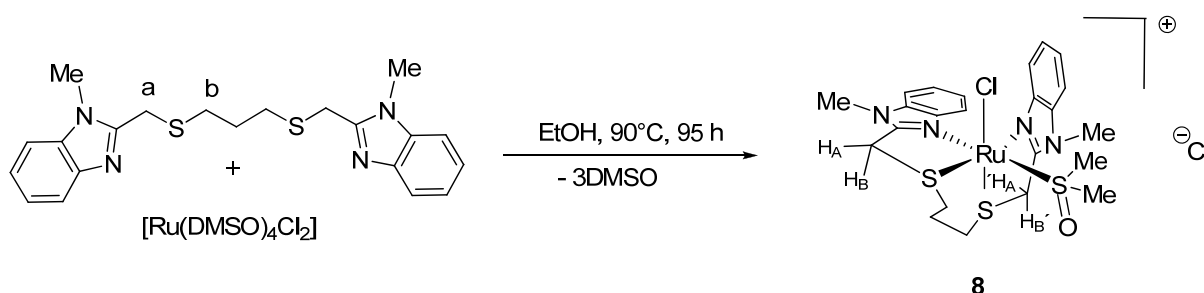
Pt^{II} hat eine d^8 -Konfiguration, d.h. es liegt ein elektronenreiches Metallzentrum mit einem abgesenkten d_{z^2} -Molekülorbital sowie einem $d_{x^2-y^2}$ -Molekülorbital als LUMO vor, was zum Vorzug einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung führt. Das Interesse richtet sich auf die Untersuchung der Flexibilität und Koordinationsweise des bioinspirierten *NSSN*-

Liganden **2** an einem Pt^{II}-Zentrum gegenüber einem oktaedrisch konfigurierten Ru^{II}-Komplex (**8**).

5.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe **8** und **10**

Die Vorstufe Ru(DMSO)₄Cl₂ sowie der Ligand bmdhp (**2**) wurden in Ethanol gelöst und für 95 Stunden unter Rückfluss erhitzt (**Schema 5**). Die Reaktionslösung wurde zur Trockene eingengt, wobei anschließend das Produkt mit wenig Ethanol extrahiert werden konnte. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit dem Eluentengemisch Dichlormethan/Ethanol 2/1. Es konnte 65% gelbes analysenreines Produkt (**8**) erhalten werden.

Die Elementaranalyse zeigt nach Berücksichtigung eines zusätzlichen Dimethylsulfoxids für C₂₅H₃₆Cl₂N₄O₂RuS₄ 41.44% C (ber.: 41.43%), 5.10% N (ber.: 5.01%) und 7.73% H (ber.: 7.73 %). Das Massenspektrum zeigt bei 611.03 g/mol (ber.: 611.03 g/mol) den Molekülpeak, der mit der Masse des Kations [Ru(bmdhp)(DMSO)Cl]⁺ der Verbindung **8** übereinstimmt.



Schema 5. Reaktionsschema zur Herstellung des Komplexes [Ru(bmdhp)Cl(DMSO)](Cl) (**8**).

Der sechsfach koordinierte Komplex [Ru(bmdhp)(DMSO)Cl]Cl kann in Form unterschiedlicher Isomere vorliegen. Bei einer möglichen trans-Stellung der Liganden DMSO und Chlorid würde der NSSN-Chelatligand die Koordinationsstellen in der Ebene absättigen. DMSO kann außerdem auf zwei Arten koordinieren, es werden sowohl S-DMSO Koordinationen^[124-127] als auch O-DMSO-Koordinationen^[126, 128] gefunden.

Sind die Liganden Chlorid und DMSO in cis-Position zueinander angeordnet, so ergeben sich für den vierzähligen Liganden bmdhp (**2**) zwei unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten. Es wäre denkbar, dass eine fac/fac-Kombination oder eine fac/mer-Stellung aus NSS und SSN zustande kommt (**Abbildung 36**).

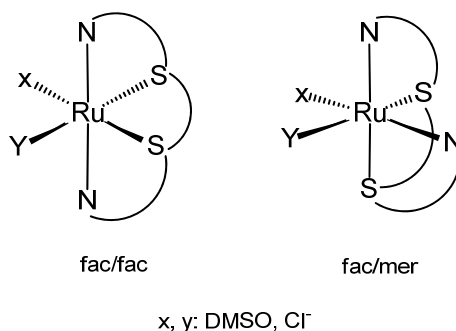


Abbildung 36. Mögliche Koordinationsweise von bmdhp am Ru^{II} mit cis-ständigem DMSO und Chlorid; fac/fac- und fac/mer-Isomere.

Bei einer fac/fac Kombination, würden die Thioether eine cis-Position einnehmen, sowie die Benzimidazole in trans-Position zueinander stehen. Betrachtet man die fac/mer-Isomer, so gibt es die Möglichkeit, dass das Chlorid trans zum Thioether, oder zum Benzimidazol koordiniert.

Durch säulenchromatographische Reinigung war es möglich das Hauptprodukt, die Verbindung **8** isomerenrein zu erhalten. Verbindung **8** wurde in Ethanol bei Raumtemperatur durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels kristallisiert. Verbindung **8** kristallisiert triklin in der Raumgruppe *P*1; die kristallographischen Daten der gelben plättchenförmigen Kristalle sind in **Tabelle 28** zu finden. Die in **Abbildung 37** gezeigte Molekülstruktur zeigt eine cis-Stellung von Chlorid und DMSO, sowie eine S-DMSO-Koordination. Der Ligand bmdhp koordiniert in einer fac/mer-Kombination, wobei das Chlorid die trans-Position zum Thioether einnimmt.

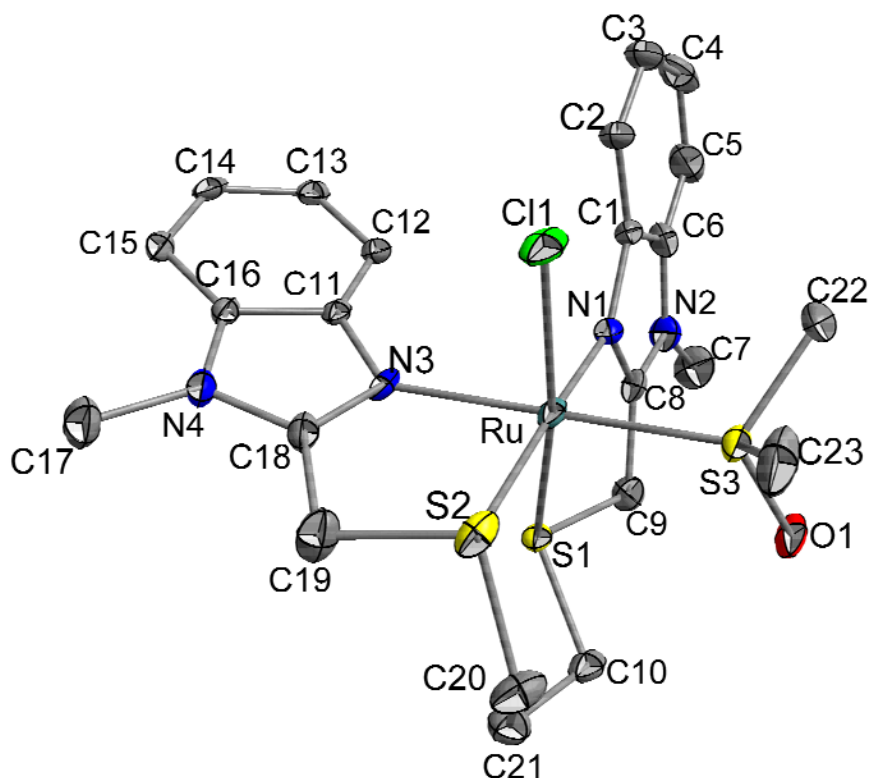


Abbildung 37. Molekülstruktur des Kations $[\text{Ru}(\text{bmdhp})\text{Cl}(\text{DMSO})]^+$ im Kristall der Verbindung $\mathbf{8} \cdot 3/2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Die Bindungslänge Cu-N von ca. 2.15 Å sind im Mittel um 0.17 Å kürzer als die Ru-S(Thioether)-Bindungen. Die Ru-S(DMSO)-Bindung ist im Vergleich zu Ru-S(Thioether)-Bindungen mit ca. 2.24 Å stärker und liegt nahe am Durchschnitt für $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-S-DMSO}$ -Bindungen in Verbindungen wie $[\text{Ru}(\text{S-DMSO})_3(\text{O-DMSO})\text{Cl}_2]$;^[127] die schwächste Bindung liegt zwischen Ru und Chlorid mit 2.43 Å vor (**Tabelle 8**).

Das Ru^{II} -Zentrum ist von einer $\text{N}_2\text{S}_3\text{Cl}$ -6-fach-Koordination umgeben, mit nur annähernd linearen Winkeln N1-Ru-S2 von 175° oder S1-Ru-Cl von 172°. Die NS-Chelatwinkel mit ca. 81° sind um mehr als 10° kleiner als der SS-Chelatwinkel. Die nicht-Chelatwinkel N1-Ru-N3 mit 97° sowie S1-Ru-S^{DMSO} mit 98° weisen auf die verzerrte Struktur hin (**Tabelle 8**).

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) des Komplexes **8** im Vergleich mit [Ru(bbdo)(phen)](PF₆)^[113].

	[Ru(bmdhp)Cl (DMSO)]Cl (8) ·3/2 CH ₃ CH ₂ OH	[Ru(bbdo)(phen)] (PF ₆) ₂ ^[113]	
Ru-N(1)	2.121(4)	Ru-N(1)	2.110(7)
Ru-N(3)	2.129(4)	Ru-N(3)	2.138(8)
Ru-S(1)	2.273(1)	Ru-S(1)	2.324(3)
Ru-S(2)	2.310(1)	Ru-S(2)	2.307(3)
Ru-Cl(1)	2.433(1)	Ru-N ^{Phen} (1)	2.126(8)
Ru-S ^{DMSO}	2.244(1)	Ru-N ^{Phen} (2)	2.103(7)
N(1)-Ru-N(3)	97.36(15)	N(1)-Ru-N(3)	176.7(3)
N(1)-Ru-S ^{DMSO}	86.54(11)	N(1)-Ru-N ^{Phen} (1)	94.1(3)
N(3)-Ru-S ^{DMSO}	175.16(11)	N(3)-Ru-N ^{Phen} (1)	87.8(3)
N(1)-Ru-S(1)	81.10(11)	N(1)-Cu-S(1)	85.0(2)
N(3)-Ru-S(1)	85.29(10)	N(3)-Cu-S(1)	92.1(2)
N(1)-Ru-S(2)	175.04(11)	N(1)-Ru-S(2)	90.9(2)
N(3)-Ru-S(2)	82.38(11)	N(3)-Ru-S(2)	87.5(2)
S ^{DMSO} -Ru-S(2)	93.98(5)	S(2)-Ru-N ^{Phen} (1)	171.9(2)
S(1)-Ru-S(2)	93.94(5)	S(1)-Ru-S(2)	87.6(11)
N(1)-Ru-Cl(1)	98.19(11)	N(1)-Ru-N ^{Phen} (2)	88.4(3)
N(3)-Ru-Cl(1)	86.83(10)	N(3)-Ru-N ^{Phen} (2)	94.7(3)
S ^{DMSO} -Ru-Cl(1)	89.80(4)	N ^{Phen} (1)Ru-N ^{Phen} (2)	78.4(3)
S(1)-Ru-Cl(1)	171.92(4)	S(1)-Ru-N ^{Phen} (2)	172.7(2)
S(2)-Ru-Cl(1)	86.75(5)	S(2)-Ru-N ^{Phen} (2)	95.5(2)
S ^{DMSO} -Ru-S(1)	98.18(4)	S(1)-Ru-N ^{Phen} (1)	99.1(2)

Die Struktur des Komplexes **8** zeigt eine *NSSN*-Koordination am Ru^{II}-Zentrum, ähnlich wie in der literaturbekannten Verbindung [Ru(bbdo)(phen)](PF₆)₂^[113], allerdings liegt dort ein Isomer mit einer *fac/fac*-Kombination (*NSS* und *SSN*) vor, in welcher N1 und N3 in *trans*-Position stehen.

Der Ligand bbdo (1,8-Bis(benzimidazol-2-yl)-3,6-dithiooctan) weist im Vergleich mit **2** einen kürzeren S⋯S-Abstand, aber einen längeren N⋯S-Abstand zwischen Thioether und Benzimidazol auf (**Abbildung 38**).

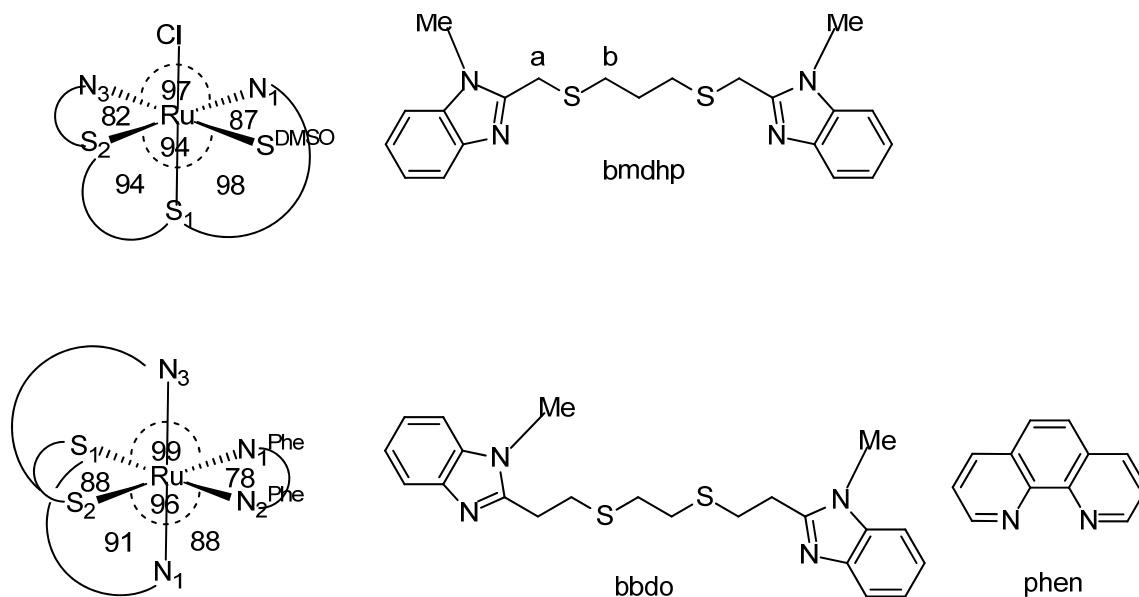


Abbildung 38. Koordinationsumgebung des Komplexes **8** (oben) im Vergleich mit $[\text{Ru}(\text{bbdo})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ (unten).^[113]

Diese unterschiedlichen Kettenlängen führen zu einer unterschiedlichen Koordinationsweise am Metallzentrum. Komplex **8** zeigt eine cis-Stellung von Chlorid und Dimethylsulfoxid, im Komplex $[\text{Ru}(\text{bbdo})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ (phen = 1,10-Phenanthrolin)^[113] koordinieren die beiden Thioether und das Phenanthrolin jeweils cis. Die Bindungen zum Schwefel sind in beiden Verbindungen mit 2.3 Å im Vergleich zu den Benzimidazol-N-Donoren mit 2.1 Å schwächer ausgebildet. Der Bisswinkel des *N,N*-Liganden in $[\text{Ru}(\text{bbdo})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ ^[113] zeigt 78.4(3)°, im Fall der Verbindung **8** besteht ein Winkel von 89.80(4) zwischen Chlorid und Dimethylsulfoxid (**Abbildung 38**). Auch in Verbindung $[\text{Ru}(\text{bbdo})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$ kann von einer verzerrten 6-fach-Koordination gesprochen werden, wie an den Winkeln N₃-Ru-N₂^{Phe} von 95° sowie dem Winkel S₁-Ru-N₁^{Phe} deutlich wird.

Die ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt eine Hochfeldverschiebung der Signale für Verbindung **8** im Vergleich zum Liganden **2** (**Tabelle 9**). So wird z.B. das Triplet der SCH₂-Gruppe (b) um 0.4 ppm verschoben, die Aufspaltung ändert sich zu einem Multiplett. Auch die diastereotopen Protonen der CH₂S-Gruppen (a) des niedrig symmetrischen Isomers, die im freien Liganden nur ein Singulett zeigen, besitzen in der koordinierten Form am Ru^{II}-Zentrum unterschiedliche Umgebung. Die Aufspaltung entspricht AB-Systemen (**Abbildung 39**) mit den ²J_{AB}-Kopplungen von 14.9 Hz und 17.6 Hz. Auch die Methylgruppen des koordinierten

Dimethylsulfoxids zeigen wegen unterschiedlicher Umgebung eine Aufspaltung in zwei Singulets bei 3.49 ppm und 3.46 ppm.

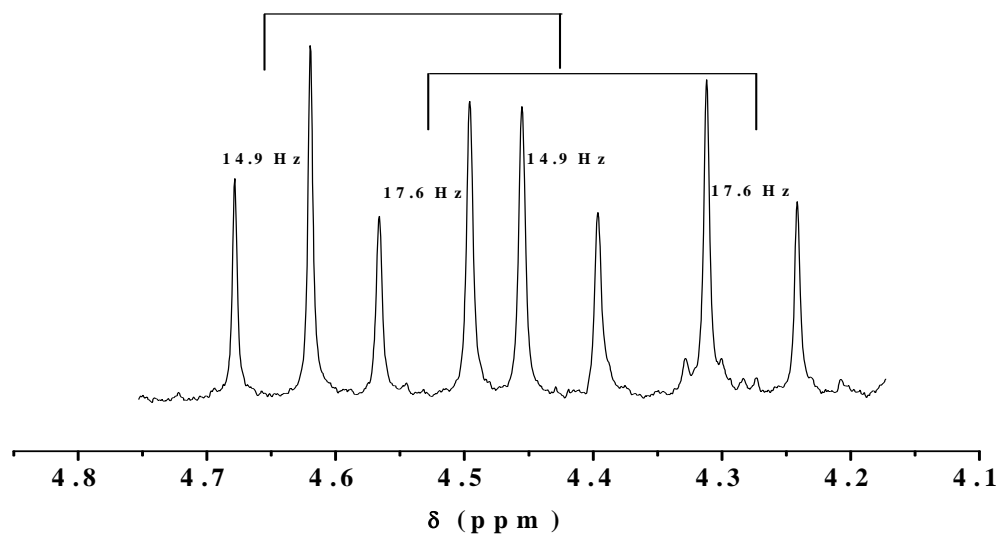
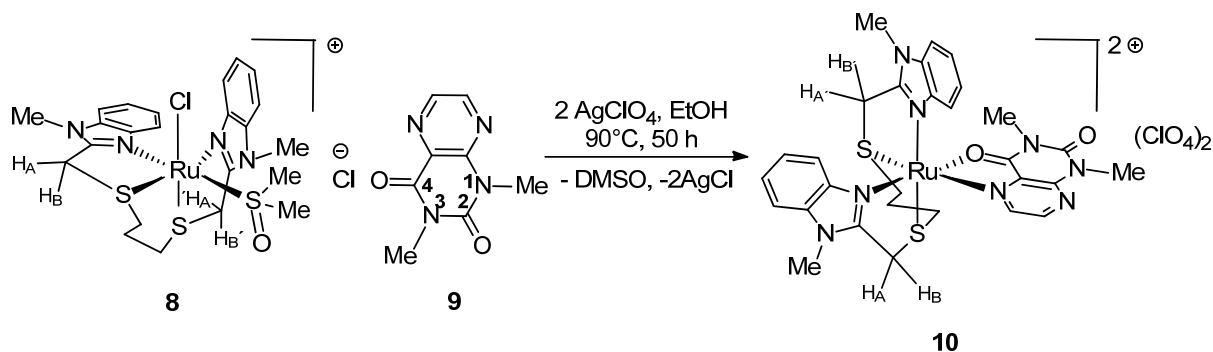


Abbildung 39. Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **8** in CD_3CN , AB-Systeme der Methylprotonen der CH_2S -Gruppen (a).

Im aromatischen Bereich liegt gegenüber dem freien Liganden eine ebenfalls veränderte Aufspaltung vor, die sich auch hier von der unterschiedlichen Umgebung der Protonen ableitet, welche aus der Molekülstruktur deutlich wird (**Abbildung 37**).

Die Verbindung $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{Cl})_2$ (**10**) wurde aus Komplex **8** und 1,3-Dimethylumazin (dml) (**9**) hergestellt (**Schema 6**). Dazu wurden die Ausgangsverbindung in Ethanol gelöst und mit AgClO_4 in Wasser versetzt. Das ausgefallene AgCl wurde abfiltriert, nachdem sich ein Lösungsmittelkomplex gebildet hat. Im Folgenden wurde **9** zugesetzt und 50 Stunden lang erhitzt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid mit dem Eluenten Acetonitril. Es wurden 17% violettes analysenreines Produkt (**10**) mit der Elementaranalyse für $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_{10}\text{RuS}_2$ von 39.28% C (ber.: 39.19%), 3.78% N (ber.: 3.63%) und 12.95% H (ber.: 12.61 %) erhalten. Der Molekülpeak im Massenspektrum bei 345.06 g/mol (ber.: 345.06 g/mol) konnte dem Komplexfragment $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})]^{2+}$ zugeordnet werden.

Geht man von dem isomerenreinen Edukt **8** aus, so sind für Verbindung **10** zwei Isomere möglich. Es wäre denkbar, dass der O(Lumazin) entweder trans zum S(bmdhp), oder trans zum N(bmdhp) koordiniert.



Schema 6. Reaktionsschema zur Herstellung des Komplexes **10** (vermutete Konfiguration).

Betrachtet man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **10** im Vergleich zum dml (**9**), so zeigt sich eine Tieffeldverschiebung der Signale für die Methylgruppen CH_3 (d) um bis zu 0.5 ppm (**Tabelle 9**). Der Komplex **10** zeigt wie Verbindung **8** im Vergleich zum freien Liganden **2** deutliche Hochfeldverschiebung.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum der Verbindung **10** (**Abbildung 40**, links unten) verdeutlicht eine veränderte Signalaufspaltung der Protonen SCH_2 (a) im Vergleich mit Komplex **8**. Es sind drei statt vier Signalgruppen zu erkennen, wobei bei 4.7 ppm eine Überlagerung zweier Signale beobachtet wird.

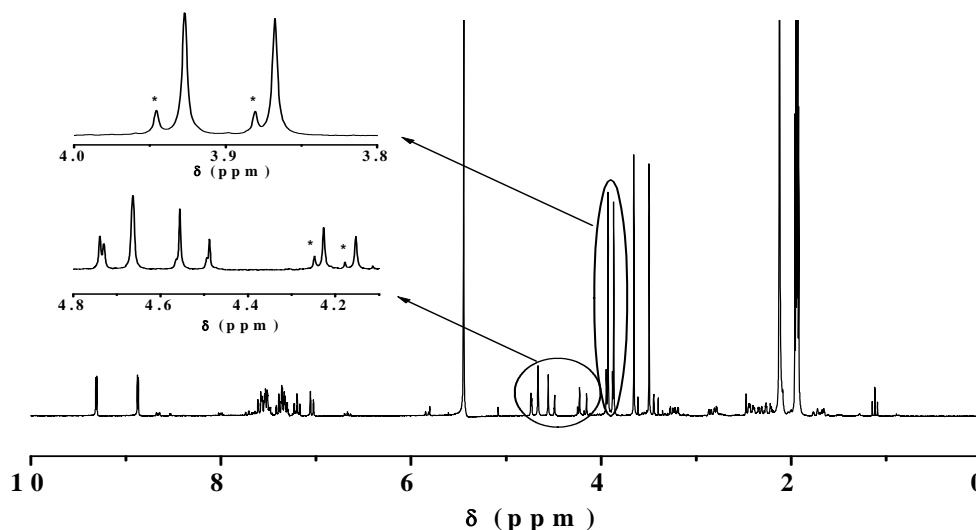


Abbildung 40. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **10**, aufgenommen in CD_3CN ; mit (*) gekennzeichnete Signale sind möglicherweise Hinweise auf Isomere.

Das Aufspalten der Signale für die CH₂S-Protonen (a) in AB-Systeme gibt auch in Verbindung **10** den Hinweis auf die unterschiedliche Umgebung der Protonen. Es konnten ²J_{AB}-Kopplungen von 18.6 Hz und 16.1 Hz beobachtet werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum könnten die zusätzlichen Signale (*) im Bereich der CH₂S-Protonen (a) (**Abbildung 40**, links unten) sowie CH₃-Protonen (d) (**Abbildung 40**, links oben) Hinweise auf das Vorliegen eines möglichen Isomers sein, das durch die säulenchromatographische Reinigung nicht abgetrennt werden konnte.

Tabelle 9. ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindung **2**, **8**, (Solvens: MeOD), **9** und **10** (Solvens: CD₃CN).

	CH ₂	SCH ₂ (b)	CH ₃ (c)	CH ₃ (d)	CH ₂ S (a)	CH
2	1.97(2H, q)	2.78(4H, t)	4.06(6H, s)		4.37(4H, s)	7.60-7.69(4H, m) 7.77-7.84(2H, d) 7.85-7.92(2H, d)
*8	1.63(2H, m)	2.29-2.47(4H, m)	3.54(3H, s) 3.57(3H, s)		4.29(1H, d) 4.45(1H, d) 4.55(1H, d) 4.65(1H, d)	5.91(1H, d) 6.67(1H, t) 7.22(1H, t) 7.36(1H, t) 7.54(2H, t) 7.80(1H, t) 8.73(1H, t)
9				3.42(3H, s) 3.62(3H, s)		8.55(1H, d) 8.67(1H, d)
10	1.69(2H)	2.21-2.43(4H, m)	3.86(3H, s) 3.88(3H, s)	3.92(3H, s) 3.99(3H, s)	4.19(1H, d) 4.53(1H, d) 4.71(2H, d)	7.03(1H, d) 7.19(1H, t) 7.30-7.43(2H, m) 7.48-7.60(4H, m) 8.87(1H, d) 9.29(1H, d)

^xVerbindung **8** zeigt DMSO-Signale bei 2.49 (3H, s, CH₃) und 3.46 (3H, s, CH₃)

(a) CH₃: Methylgruppen des Liganden bmdhp (**2**)

(b) CH₃: Methylgruppen des Liganden dml (**9**)

Das UV/Vis-Spektrum (**Abbildung 41**) der Verbindung **8** zeigt Absorptionsbanden unter 300 nm, welche π→π*-Übergängen in den Benzimidazolgruppen zugeordnet werden können, der Ligand **2**, aus Löslichkeitsgründen in CH₂Cl₂ gemessen, weist ähnliche π→π*-Übergängen auf; n→π*-Übergänge im freien Liganden sind möglicherweise überlagert. Der freie Ligand **9** zeigt neben einem π→π*-Übergang auch eine Bande bei 330 nm, welche einem n→π*-Übergang zugeordnet werden kann, wobei diese aufgrund der Koordination des N-Atoms im Komplex **10** deutlich zurückgehen sollte. Komplex **10** zeigt bei 545 nm einen MLCT-Übergang, die Banden bei 239 nm und 274 nm können ligandenzentrierten Übergängen zugeordnet werden.

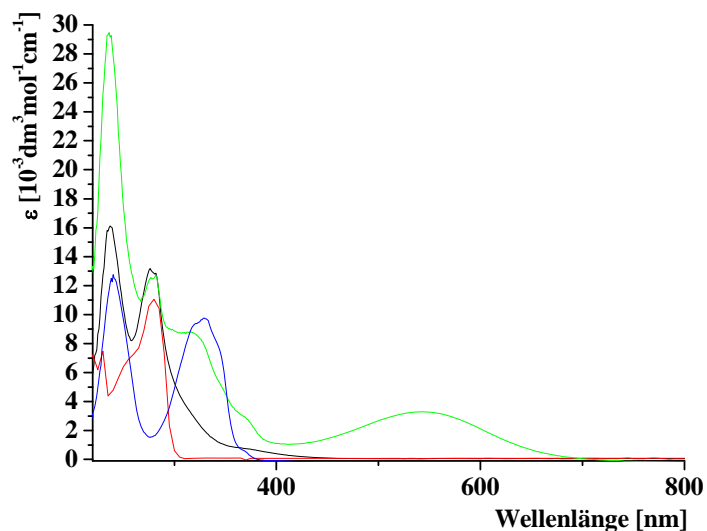


Abbildung 41. UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen **2** (rot) in CH_2Cl_2 sowie **8** (schwarz), **9** (blau) und **10** (grün), alle in CH_3CN .

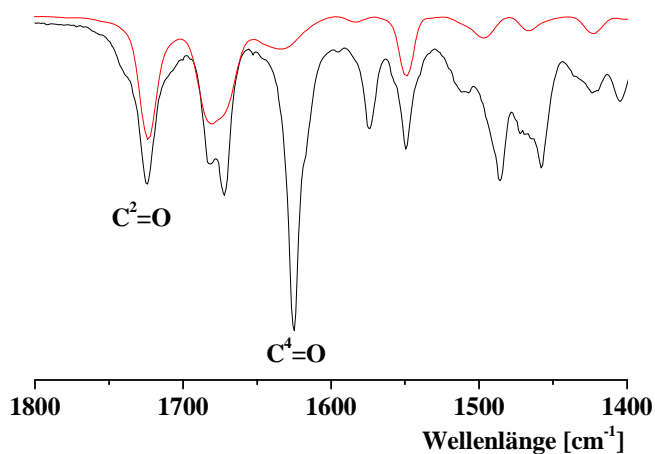


Abbildung 42. IR-Spektren (Festkörper) von dml (**9**) (rot) und Verbindung **10** (schwarz).

Ein Vergleich des Infrarotspektrums des freien Liganden dml (**9**) mit dem des Komplexes **10** zeigt unterschiedliche Aufspaltungsmuster; die Ausgangsverbindung **8** zeigt im Bereich 1600-1750 cm^{-1} keine charakteristischen Banden. Die Carbonylbande bei 1723 cm^{-1} wird durch die

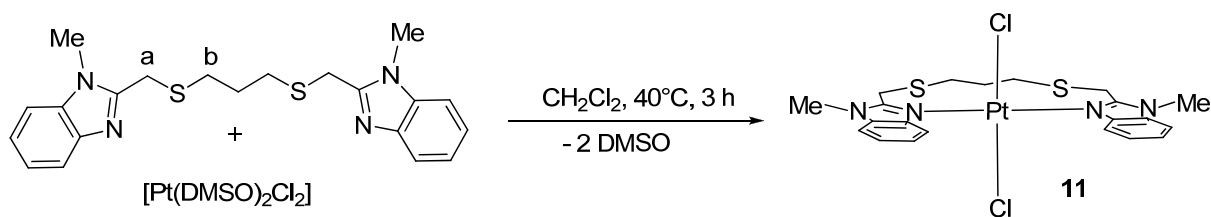
Komplexierung nicht verschoben oder verändert, sie kann der $C^2=O$ -Gruppe (**Schema 6**) zugeordnet werden.^[129] Dies wurde durch die Korrelation der Energie der Streckerschwingungen mit den Bindungslängen für 5,8-Diacetyl-1,3-dimethyl-5,8-dihydrolumazin^[130] und 1,2-Bis(1,3,7-trimethyl-6-lumazinyl)threo-1,2-butandiol^[131] gezeigt. Die $C^4=O$ -Carbonylgruppe wird durch die Komplexierung von Ligand **9** zu 1624 cm^{-1} verschoben^[132]. Die Bindungsordnung wird durch die Koordination geschwächt, die Schwingungsbande daher zu geringerer Wellenzahl verschoben. Auffallend sind im Spektrum des Komplexes **10** die drei Schwingungsbanden im Bereich von 1600 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} , die nicht schlüssig erklärt werden können; zwei unterschiedliche Carbonylfunktionen sollten nur zwei unterschiedliche Streckerschwingungen zeigen. Im Hinblick auf die Elementaranalyse und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann freier Ligand ausgeschlossen werden. Vorstellbar wäre eine einfache Koordination des Lumazins durch ein Stickstoffatom sowie Acetonitril als dritten Liganden mit einer neu entstandenen $C\equiv N$ -Schwingung bei 1624 cm^{-1} . Gegen diese These spricht das im $^1\text{H-NMR}$ fehlende gebundene Acetonitril, die Elementaranalyse ohne Acetonitril sowie Literaturwerte der IR-Banden von gebundenen Nitrilen oberhalb 2000 cm^{-1} ^[133, 134]. In der Massenspektroskopie sollte sich außerdem das durch die einfache Koordination weniger stark gebundene dml vermehrt abspalten, was nicht beobachtet wurde.

Drei Banden wären ebenfalls durch ein dynamisches Gleichgewicht zu erklären, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt dafür aber zu wenig bzw. zu schmale Linien. Ein weiterer Erklärungsversuch ist die Bildung von Isomeren, was die zusätzlichen Signale mit annähernd gleicher Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erklären könnte. Ohne Kristallstruktur ist es aber nicht möglich, eine endgültige Erklärung für die zusätzliche Bande bei 1671 cm^{-1} mit Schulter bei 1681 cm^{-1} im IR-Spektrum zu finden.

5.3 Synthese und Charakterisierung von [Pt(bmdhp)Cl₂] (11)

Um die Verbindung [Pt(bmdhp)Cl₂] (**11**) zu synthetisieren, wurde die Vorstufe Pt(DMSO)₂Cl₂ in Dichlormethan gelöst und mit 1,7-Bis(*N*-methylbenzimidazol-2-yl)-2,6-dithiaheptan (bmdhp) (**2**) vereinigt. Die blass-gelbe Lösung wurde bei 40°C 3 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Es fiel ein hellgelber Feststoff aus, der mit Dichlormethan gewaschen wurde. Es konnten 91% analysenreiner Feststoff erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt für C₂₁H₂₄Cl₂N₄PtS₂ 37.46% C (ber.: 38.07%), 3.76% N (ber.: 3.65%) und 8.07% H (ber.: 8.46 %).

Der Molpeak im Massenspektrum bei 626.08 g/mol (ber.: 626.08 g/mol) stimmt mit der Masse des Kations [Pt(bmdhp)Cl]⁺ der Verbindung **11** überein.



Schema 7. Reaktionsschema zur Herstellung des Komplexes [Pt(bmdhp)Cl₂] (**11**).

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Bildung des Komplexes **8** durch tieffeldverschobene Signale für die CH₂S-Gruppe (a). Die C-H-Signale für die Benzimidazolgruppen (**Tabelle 10**) sind ebenfalls um bis zu 0.28 ppm ins Tieffeld verschoben. ¹⁹⁵Platin-Satelliten konnten im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Tabelle 10. ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Verbindung [Pt(bmbdh)Cl₂] (**8**) und des Liganden bmdhp (**2**) (Solvens: d₇-DMF).

	CH ₂	SCH ₂ (b)	CH ₃	CH ₂ S (a)	CH ^{6,6}	CH ^{5,5'}	CH ^{7,7}	CH ^{4,4'}
2	1.87 (2H, q)	2.64 (4H, t)	3.88 (6H, s)	4.09 (4H, s)	7.17-7.26 (4H, m)		7.52 (2H, d)	7.58 (2H, d)
8	1.75-1.82 (2H, m)	3.05-3.20 (4H, m)	4.09 (6H, s)	4.88 (4H, s)	7.45-7.57 (4H, m)		7.74 (2H, d)	8.76 (2H, d)

Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung **11** gemessen in Dimethylformamid zeigt eine Schulter bei 339 nm sowie $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge unter 300 nm.

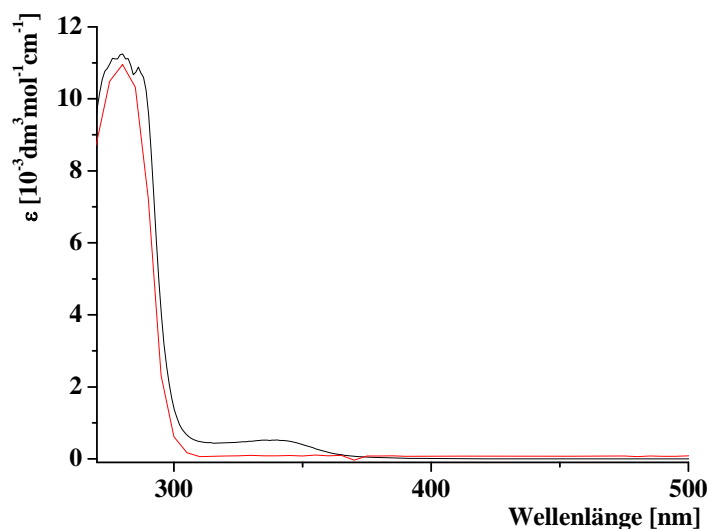


Abbildung 43. UV/Vis-Spektrum der Verbindung **11** in Dimethylformamid sowie des Liganden **2** in CH_2Cl_2 .

Das Spektrum des Liganden **2** wurde wegen der schlechten Löslichkeit in Dimethylformamid in CH_2Cl_2 aufgenommen. Es konnten keine $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im freien Liganden beobachtet werden, welche durch Koordination zurückgehen sollten.

Einkristalle des Komplexes **11** konnten in Dimethylformamid, überschichtet mit Hexan, bei Raumtemperatur erhalten werden, die Verbindung kristallisiert monoklin mit einem eingelagerten Hexan in der Raumgruppe $P2_1/c$. **Abbildung 44** zeigt die Molekülstruktur im Kristall, die kristallographischen Daten der farblosen nadelförmigen Kristalle sind in **Tabelle 28** zu finden.

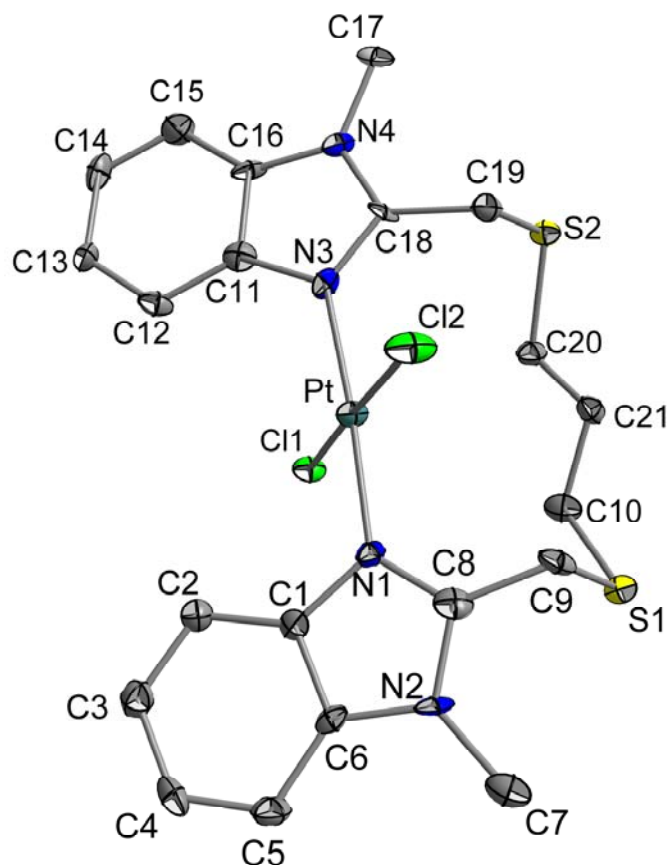


Abbildung 44. Molekülstruktur der Verbindung $[\text{Pt}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2]$ (**11**); fehlgeordnetes Hexan ist nicht abgebildet.

Es ist deutlich, dass die Thioetherfunktionen die Chloridliganden am Pt^{II} nicht verdrängen, obwohl für den Komplex $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{mtb})]^{[123]}$ eine vergleichsweise hohe Affinität zum weichen Thioether gefunden wurde. Dies könnte an einer zu kurzen Kette zwischen den Benzimidazolgruppen und der Thioethereinheit des Liganden bmdhp (**2**) liegen, da auch mit Hilfe von Chlorid abstrahierendem AgClO_4 keine Verbindung mit einer *NSSN*-Koordination erhalten werden konnte. Die Pt-N-Bindungslängen sind im normalen Bereich von über 2.0 Å angesiedelt und lassen sich z.B. mit Werten des Komplexes $[\text{PtCl}_2(\text{Tz})_2]^{[135]}$ (Tz: Thiazol) (**Abbildung 45**) vergleichen. Der Pt-S-Abstand mit über 4 Å kann nicht als Wechselwirkung bezeichnet werden, da die Summe der van der Waals Radien 3.55 Å beträgt. Das dem mmb ähnliche mtb (1-Methyl-(2-tert-butylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol) zeigt eine *NS*-Koordination am Pt^{II} .^[123] Die Bindungslänge zum Stickstoff der mtb-Gruppe zeigt mit 2.124 (5) Å größere Werte als zum Stickstoff des bmdhp-Liganden mit ca. 2.01 Å (**Tabelle 11**). Die Winkel am Platin-Zentrum sind denen von Verbindung **11** ähnlich. Für $[\text{Pt}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2]$ (**11**) und $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{mtb})]^{[123]}$ wurde eine annähernd planare Platinumgebung gefunden, der Komplex

$[\text{PtCl}_2(\text{Tz})_2]^{[135]}$ kommt dieser noch näher, wenn man den Winkel N(1)-Pt-N(3) mit 180° betrachtet.

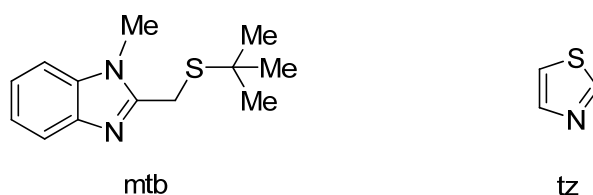


Abbildung 45. Liganden mtb (1-Methyl-(2-tert-butylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol)^[123] und tz (Thiazol)^[135].

Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) des Komplexes **11** im Vergleich mit $[\text{PtCl}_2(\text{Tz})_2]^{[135]}$ und $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{mtb})^{[123]}$.

	$[\text{Pt}(\text{bmdhp})\text{Cl}_2] (\mathbf{11})$ • C ₆ H ₁₄	$[\text{PtCl}_2(\text{Tz})_2]^{[135]}$		$\text{Me}_2\text{Pt}(\text{mtb})^{[123]}$
Pt-N(1)	2.009(6)	2.024(18)	Pt-N	2.124(5)
Pt-N(3)	2.014(7)	2.077(17)		
Pt-Cl(1)	2.292(2)	2.300(5)	Pt-C(1)	2.027(8)
Pt-Cl(2)	2.292(2)		Pt-C(2)	2.064(8)
Pt-S(1)	4.480 (3)		Pt-S	2.350(2)
Pt-S(2)	4.484 (2)			
Cl-Pt-Cl	177.4(1)		C(1)-Pt-N	177.3(3)
N(1)-Pt-N(3)	176.1(3)	180.0(1)	C(2)-Pt-S	175.2(2)
N(1)-Pt-Cl(1)	89.0(2)	90.4(1)	C(1)-Pt-C(2)	86.1(4)
N(3)-Pt-Cl(2)	91.2(2)	89.6(1)		
N(1)-Pt-Cl(2)	91.1(2)			
N(3)-Pt-Cl(1)	89.0(2)			

mtb: 1-Methyl-(2-tert-butylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol.

Tz: Thiazol.

5.4 Elektrochemie

Der Komplex $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**8**) zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Peakpotential (E_{pa}) von +0.63 V. Die beiden irreversiblen Reduktionen bei den Peakpotentialen (E_{pc}) -2.37 und -2.49 weisen auch ohne vorherige Oxidation keine Rückwelle auf. Ein Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die Reversibilität war nicht zu beobachten. Der freie Ligand bmdhp (**2**) wird, aus Löslichkeitsgründen in Dichlormethan gemessen, bei 0.98 V irreversibel oxidiert. Eine Reduktion konnte innerhalb des Lösungsmittelfensters nicht beobachtet werden.

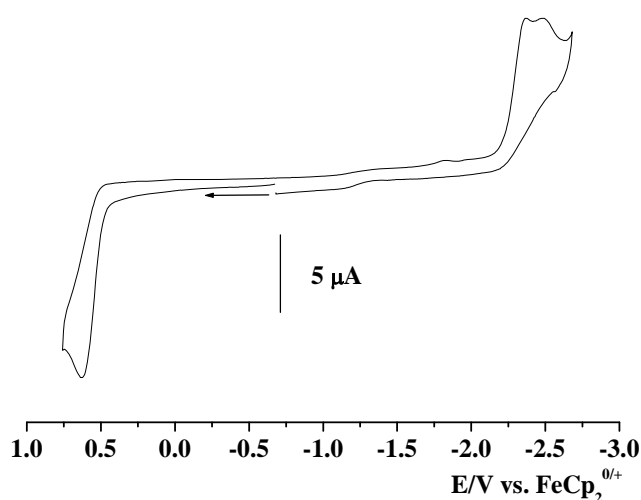


Abbildung 46. Cyclovoltammogramm des Komplexes **8** in $\text{CH}_3\text{CN}/ 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (100mV/s).

Werden Dimethylsulfoxid und Chlorid durch 1,3-Dimethylumazin (**9**) ersetzt, so zeigt dieser Komplex **10** in Acetonitril zwei Redoxprozesse (**Abbildung 47**).

Die Reduktion findet reversibel bei -1.02 V statt; der Peakpotentialunterschied ΔE beträgt 80 mV bei einem Peakstromverhältnis von eins ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} \sim 1$).

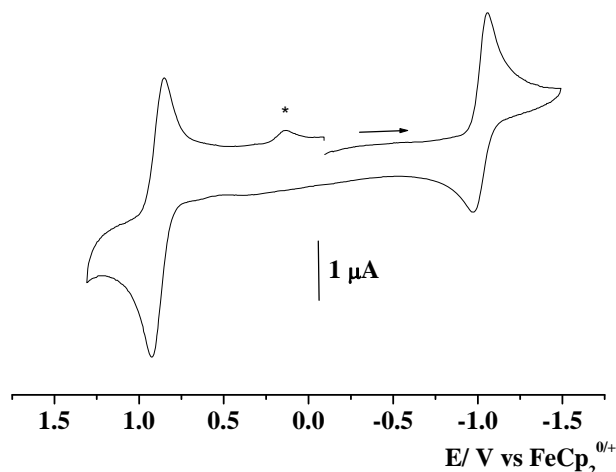


Abbildung 47. Cyclovoltammogramm des Komplexes **10** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (100 mV/s).

Das ESR-Spektrum, welches später in **Abbildung 50** aufgeführt ist, zeigt eine ligandenzentrierte Reduktion. Die Oxidation der Verbindung **10** findet bei einem Halbstufenpotential von $+0.89 \text{ V}$ statt und kann mit $\Delta E = 80 \text{ mV}$ als nahezu reversibel bezeichnet werden. Wie die Welle bei 0.14 V (*) andeutet, wird ein geringer Teil der Verbindung **10** in einem EC Mechanismus bei der Oxidation abgebaut. Erhöht man die Vorschubgeschwindigkeit bis 500 mV/s , so geht dieser Abbau zurück. Das ESR-Spektrum zeigt für die Oxidation ein metallzentriertes Signal (**Abbildung 49**).

Zieht man einen Vergleich mit $[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = 2\text{-Benzoylpyridin}$)^[116], so zeigt diese Verbindung eine reversible metallzentrierte Oxidation bei einem Potential von $+1.07 \text{ V}$. Dies zeigt den π -Akzeptor-Einfluss der Bipyridine. Mit dem *NSSN*-Liganden **2**, besitzt Komplex **10** höhere Elektronendichte am Ruthenium und wird bei $+0.89 \text{ V}$ oxidiert.

Ein weiterer Vergleich mit $[\text{Ru}(\text{dml})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[115] zeigt eine Oxidation bei 1.46 V , welche im Gegensatz zu Verbindung **10** nicht reversibel ist. Es kann somit von einer Stabilisierung der positiven Ladung im Komplex **10** durch den vierzähligen *NSSN*-Liganden gesprochen werden. Die höhere Elektronendichte am Ru-Zentrum lässt auf geringe Rückbindungsanteile im Komplex **10** im Vergleich zu den zwei Bipyridineinheiten in Komplex $\text{Ru}(\text{dml})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ schließen.

Die ligandenzentrierte Reduktion des Komplexes $[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[116] tritt bei einem Potential von -0.27 V auf und hat irreversiblen Charakter, wie für diese Art von Komplexen

öfters beobachtet wurde.^[115, 118, 136] Die ligandenzentrierte reversible Reduktion der Verbindung **10** wurde bei -1.01 V beobachtet. Der Komplex Ru(dml)(bpy)₂](PF₆)₂ kann bei -0.58 V leichter, allerdings nicht reversibel reduziert werden.^[115] Freies dml (**9**) zeigt aufgrund des kleinen delokalisierten Systems im Vergleich zum Flavinderivat dma (1,3-Dimethylalloxazin) keine reversible Reduktion.^[137] In der Verbindung Ru(dml)(bpy)₂](PF₆)₂ besteht mit 2.04 V ein etwas größerer Abstand zwischen Oxidation und Reduktion als bei **10** mit 1.91 V, dies lässt auf einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand in Verbindung **10** schließen. Es konnte gezeigt werden, dass Verbindung **10** mit einem stabilisierenden *N,S,S,N*-Liganden sowohl eine Elektronenaufnahme wie eine Elektronenabgabe stabilisieren kann.

Tabelle 12. Redoxpotentiale ([V] vs. FeCp₂^{0/+}) der Komplexe **8**, **9** und **10**, im Vergleich mit [RuL(bpy)₂](PF₆)₂^[116] und [Ru(dml)(bpy)₂](PF₆)₂^[115].

Verbindung	Oxidation1	Reduktion1	Reduktion2	Reduktion3
2 ^{b,c}	E _{pa} : +0.98	*-	-	-
8 ^b	E _{pa} : +0.63	E _{pc1} : -2.37	E _{pc2} : -2.49	
9 ^b		E _{pc1} : -2.18	-	
10 ^{a,b}	+0.89	-1.02	E _{pc2} : -1.95	
11 ^{a,b,d}	E _{pa} : +0.78	E _{pc1} : -2.74	E _{pc2} : -2.95	
[RuL(bpy) ₂](PF ₆) ₂ ^{[116] b}	E _{pa} : +1.07	-0.89	-1.67	-1.84
[Ru(dml)(bpy) ₂](PF ₆) ₂ ^{[115] b,c}	E _{pa} : +1.15	E _{pc1} : -0.89		

^aFalls nicht anders angegeben Redoxpotentiale als E_{1/2}

^bAcetonitril (falls nicht anders angegeben), 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C (100 mV/s)

^cCH₂Cl₂, ^dDMF,

L: PhC(O)(2-py), 2-Benzoylpyridin

*im Lösungsmittelfenster nicht beobachtet

Die elektrochemische Untersuchung der Verbindung [Pt(bmdhp)Cl₂] (**11**) wurde in Dimethylformamid durchgeführt. Um eine für cyclovoltammetrische Messungen geeignete Lösungsmittelqualität zu erhalten, wurde *N,N*-Dimethylformamid fraktioniert über eine Etherbrücke einkondensiert.

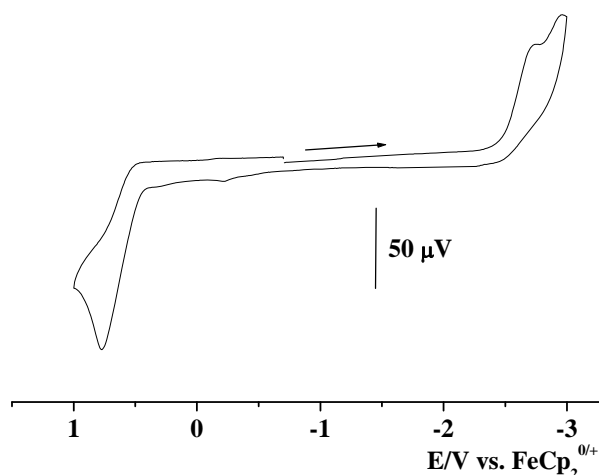


Abbildung 48. Cyclovoltammogramm des Komplexes **11** in DMF/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C (100 mV/s).

Die Verbindung **11** zeigt in der Cyclovoltammetrie eine irreversible Oxidation bei +0.78 V. Bei anderen Vorschubgeschwindigkeiten wurden keine Veränderungen beobachtet. Diese Oxidation folgt einem EC-Mechanismus, wodurch der Komplex zerfällt (**Abbildung 48**, **Tabelle 12**). Bei den Potentialen (E_{pc}) -2.74 V und -2.95 V zeigen sich zwei irreversible Reduktionen. Werden die Reduktionen separat, also ohne vorhergehende Oxidation gemessen, kann trotzdem keine Rückwelle beobachtet werden.

5.5 Spektroelektrochemie

Das anisotrope ESR-Spektrum des elektrochemisch oxidierten [10]⁺-Komplexes, gemessen in erstarrter CH₃CN-Lösung, zeigt ein über 1000 G breites Ru^{III}-Signal (**Abbildung 49**) mit den g-Werten $g_x = 2.39$, $g_y = 2.15$, $g_z = 1.86$. Das rhombische Signal bestätigt die niedrige Symmetrie der Verbindung. Das isotrope ESR-Spektrum der Verbindung [10]⁻, aufgenommen bei 25°C, zeigt die Reduktion zu einem dml⁻. Das Signal ist 39 G breit und weist einen g-Wert von 1.9992 auf. Das Spektrum kann mit Kopplungen zu einem N-Atom und einem H-Atom mit gleicher Kopplungskonstante erklärt werden (**Abbildung 50**). Eine genaue Lokalisation des Elektrons ist ohne Berechnung nicht möglich.

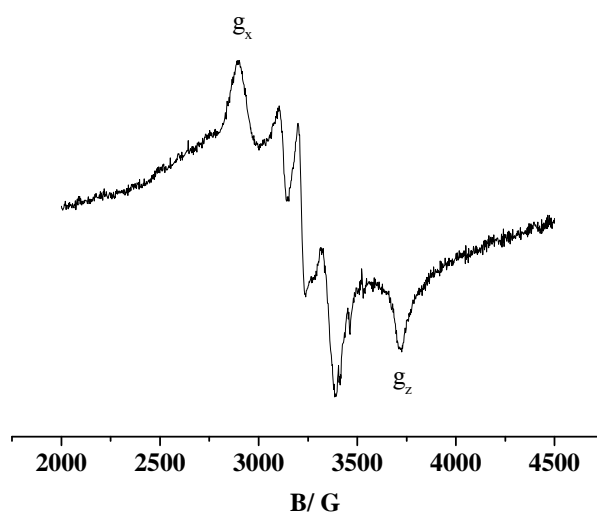


Abbildung 49. X-Band-ESR-Spektrum der Verbindung $[10]^+$ generiert durch eine *in situ* elektrochemische Oxidation des Komplexes **10** bei -163°C in einer $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.

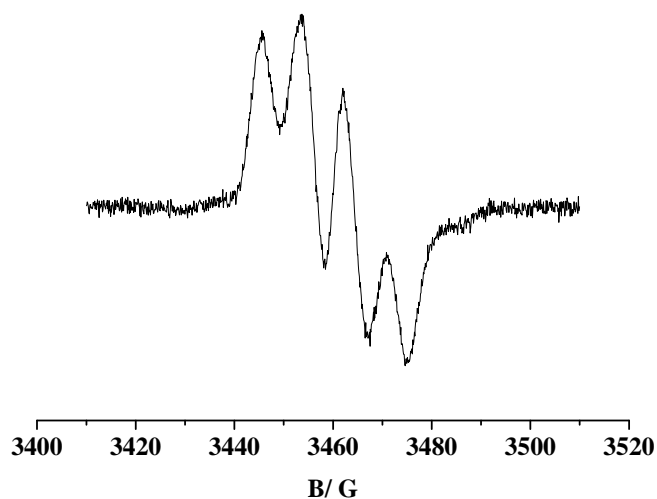


Abbildung 50. X-Band-ESR-Spektrum bei 25°C der Verbindung $[10]^-$ generiert durch eine elektrochemische *in-situ*-Reduktion des Komplexes **10** in einer $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.

Komplex **10** ist intensiv violett, was auf eine MLCT-Bande bei 545 nm von Ru^{II} zum π -Akzeptorliganden dml zurückzuführen ist. Die UV/Vis- und IR-spektroelektrochemischen Messungen erfolgten in einer transparenten Dünnschicht-Elektrolysezelle (OTTLE-Zelle)^[138] in einer 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN-Lösung.

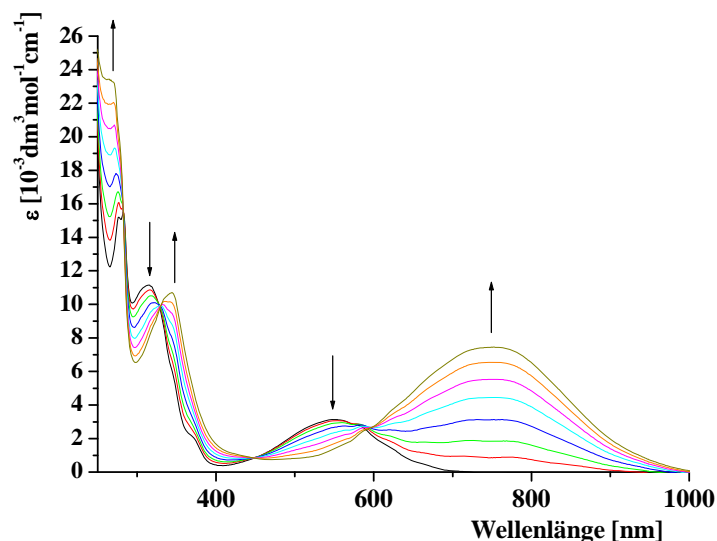


Abbildung 51. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes [Ru(bmdhp)(dml)](ClO₄)₂ (**10**) in CH₃CN/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C.

Die MLCT-Bande^[137] bei 545 nm wird bei der Oxidation zur elektrochemisch induzierten [**10**]⁺-Spezies durch eine Bande mit geringerer Energie bei 746 nm ersetzt. Da das ESR-Spektrum auf metallzentrierte Oxidation hinweist, kann die neu entstandene Bande wegen der jetzt höheren Oxidationsstufe sowie somit erhöhter Elektrophilie des Metalls einem LMCT-Übergang (bmdhp → Ru^{III}) zugeordnet werden. Wird der Komplex **10** zu [**10**]⁻ reduziert, so geht die MLCT-Bande bei 545 nm ebenfalls zurück, ohne dass eine langwellig verschobene Bande entsteht. Die Rückbildung einer MLCT-Bande und das ESR-Signal (**Abbildung 50**) weisen auf eine ligandenzentrierte Reduktion hin.^[114, 116, 139]

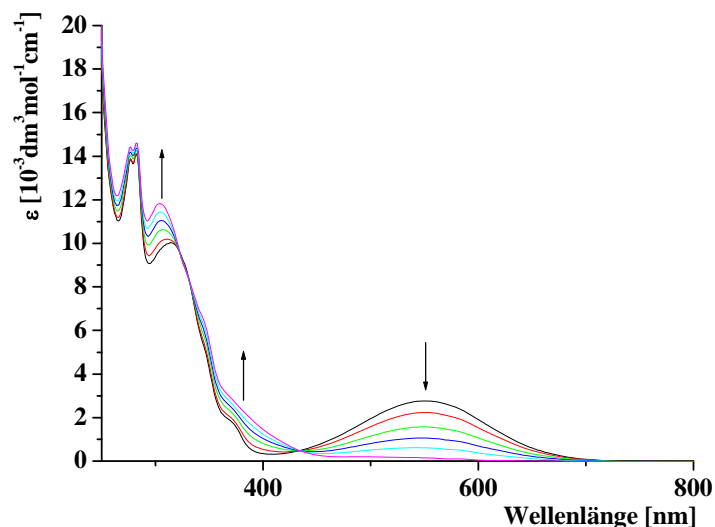


Abbildung 52. UV/Vis-spektroelektrochemische Reduktion des Komplexes $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) in $\text{CH}_3\text{CN}/ 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Verbindung $[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = 2\text{-Benzoylpyridin}$) zeigt verglichen mit Verbindung **10** zwei MLCT-Übergänge bei 436 nm und 564 nm , die $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ - und $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ -Übergängen zugeordnet werden.^[116] Ein energetisch vergleichbarer Übergang wurde im Komplex $[(\text{dml})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ bei 432 nm beobachtet, allerdings mit deutlich größerer Intensität. Ein zweiter MLCT-Übergang des Komplexes $[(\text{dml})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[115] bei 511 nm weist auf eine höhere Akzeptorintensität des 1,3-Dimethylumazins im Vergleich zu 2-Benzoylpyridin in Komplex $[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ hin. Der Energieunterschied von $d(\text{Ru})$ zum $\pi^*(\text{bpy})$ erweist sich für die erste Bande in Komplex $[(\text{dml})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ mit 2.88 eV als höherenergetisch, im Vergleich zum zweiten Übergang mit 2.43 eV . Die Bande bei 545 nm in Komplex **10** zeigt einen energetisch einfacheren Übergang bei 2.27 eV , der einem Übergang in das π^* -Orbital des Liganden **9** zugeordnet werden könnte.

Tabelle 13. Daten der UV/Vis-spektroskopischen- und spektroelektrochemischen-Messungen des Komplexes $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{dml})](\text{ClO}_4)_2$ (**10**) im Vergleich zu $[(\text{dml})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$.^[115]

	λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$])		
10 ^a	314 (10000)	368 (sh)	545 (2800)
[10] ^{+a}	343 (10700)	379 (sh)	746 (7500)
[10] ^{-a}	303 (11900)	371 (3170)	
$[\text{RuL}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^[116]		436 (1349)	564 (1479)
$[(\text{dml})\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ^{[115]b}		432 (8709)	511 (9332)

^ain $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

^bin $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

L = $\text{PhC}(\text{O})(2\text{-py})$, 2-Benzoylpyridin

Wie in **Abbildung 42** zu erkennen ist, verändert sich die Valenzschwingung der $C^2=O$ -Gruppe bei 1723 cm^{-1} bei der Komplexierung nicht, die $C^4=O$ -Bande verschiebt sich von 1678 cm^{-1} zu 1620 cm^{-1} . Die Oxidation der Verbindung **10** zu $[10]^+$ zeigt im IR-Spektrum einen Shift der koordinierenden Carbonylbände $C^4=O$ um 5 cm^{-1} zu niedrigerer Energie, was andeutet, dass sich die Bindungsordnung kaum verändert (**Abbildung 53**).

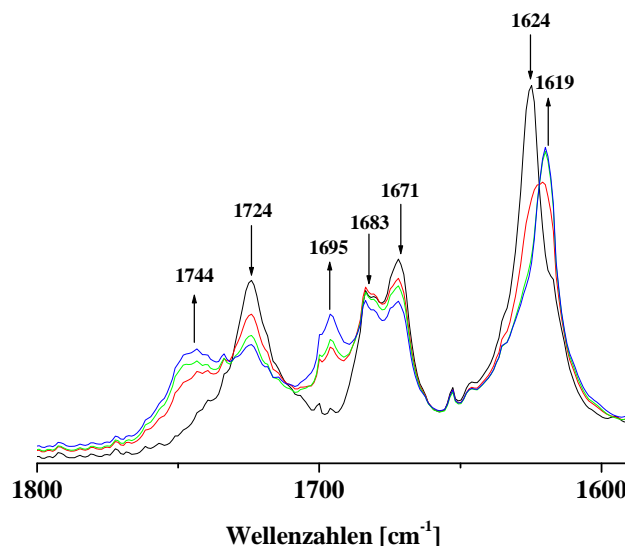


Abbildung 53. IR-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes **10** in $CH_3CN/ 0.1\text{ M Bu}_4NPF_6$ bei 25 °C .

Das kann durch geringere Bindungsordnung, aber gleichzeitig durch weniger Rückbindungsanteile (\rightarrow höhere Bindungsordnung) vom Ru-Zentrum erklärt werden. Die $C^2=O$ Bande verschiebt sich zu 1744 cm^{-1} , was eine höhere Bindungsordnung anzeigt. Wird die Verbindung **10** reduziert, so zeigt sich im IR-Spektrum eine Verschiebung der $C^4=O$ -Bande um 9 cm^{-1} zu geringerer Energie, wie es für Lumazin literaturbekannt ist.^[132, 137]

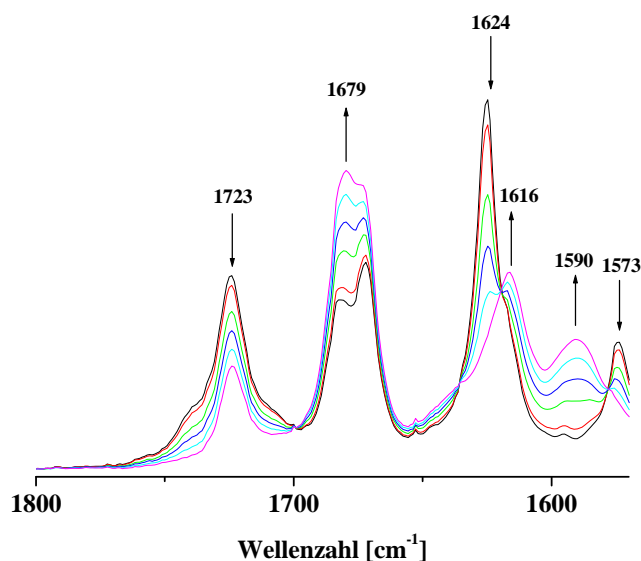


Abbildung 54. IR-spektroelektrochemische Reduktion des Komplexes **10** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es zeigen sich wie bei der Oxidation kaum Veränderungen der Bindungsstärke, was durch eine erhöhte Elektronendichte des Liganden (\rightarrow geringere Bindungsordnung) und eine verringerte π -Rückbindung vom Metallzentrum (\rightarrow höhere Bindungsordnung) erklärt werden kann (**Tabelle 14**). Die anwachsende überlagernde Bande bei 1681 cm^{-1} sowie der Rückgang der Bande bei 1744 cm^{-1} könnte durch die Elektronenaufnahme in ein antibindendes Molekülorbital und die folglich Abnahme der $\text{C}^2=\text{O}$ -Bindungsordnung erklärt werden.

Tabelle 14. Werte der IR-spektroelektrochemischen Messungen der Verbindung **10** in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Verbindung	10	[10]⁺	[10]⁻
$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	1573, 1624, 1672, 1723	1619, 1695, 1744	1590, 1616, 1679

5.6 Zusammenfassung

Der Ligand **2** (bmdhp) bindet am Ru^{II}-Zentrum in [Ru(bmdhp)Cl]Cl über eine fac/mer *NSSN*-Koordination. Die Absättigung der 6-fach-Koordination wird durch cis ständiges Chlorid und S-DMSO komplettiert. Der so entstandene Komplex **8** wurde durch Elementaranalyse, ¹H-NMR-Spektroskopie, Kristallstrukturanalyse und Massenspektroskopie charakterisiert. Diese Verbindung zeigt in der Cyclovoltammetrie eine irreversible Oxidation und zwei irreversible Reduktionen. Durch Aktivierung mit AgClO₄ war es möglich, das 1,3-Dimethylumazin (**9**) einzuführen, welches am elektronenreichen Ru^{II} koordiniert. Die Verbindung **10** konnte mit ¹H-NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Das IR-Spektrum zeigt drei Banden im Bereich von 1600 cm⁻¹ bis 1750 cm⁻¹, welche möglicherweise von zwei Isomeren herrühren, was aber nicht abschließend erklärt werden kann. Die Bande bei 1723 cm⁻¹ kann der C²=O-Streckschwingung und die intensive Bande bei 1624 cm⁻¹ der C⁴=O-Schwingung zugeteilt werden. Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigen eine nahezu reversible metallzentrierte Oxidation und eine reversible ligandenzentrierte Reduktion, wie durch die ESR-Spektroskopie bestätigt wurde. Die UV/Vis-Spektroelektrochemie zeigt in der Oxidation einen Rückgang des MLCT-Übergangs und eine neu anwachsende Bande bei niedriger Energie, die einem LMCT zugeordnet werden kann. Die Reduktion bringt einen Rückgang des MLCT-Übergangs mit sich, was neben dem ESR-Spektrum auf Ligandenzentrierung der Reduktion hinweist. Die IR-spektroelektrochemische Oxidation zeigt eine Verschiebung der Bande des nicht koordinierenden C²=O zu höheren Wellenzahlen, was eine höhere Bindungsordnung anzeigt. Die Schwingung des koordinierten Carbonyls C⁴=O wird um 5 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, die Bindungsordnung ändert sich kaum.

Bei der Reduktion zeigt sich in der IR-Spektroskopie ebenfalls eine Verschiebung der C⁴=O-Schwingung um 9 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen. Die geringfügig schwächere Bindungsordnung kommt durch die ligandenzentrierte Reduktion und die damit einhergehende Besetzung eines π*-Orbitals zustande.

Es wurde somit gezeigt, dass der Ligand **2** (bmdhp) sowohl eine reversible Elektronenaufnahme des Komplexes **10** wie auch eine reversible Elektronenabgabe stabilisieren kann. Mit der strukturellen Untersuchung der Verbindung **8** konnte die flexible Koordinationsweise dieses *NSSN*-Chelatliganden gezeigt werden.

Die strukturelle Untersuchung der Verbindung [Pt(bmdhp)Cl₂] (**11**) hingegen zeigt nur eine *NN*-Koordination des Liganden **2** am Pt^{II}-Zentrum. In der Verbindung [Pt(bmdhp)Cl₂] könnte

der kurze Abstand zwischen Thioether und Imidazol-Gruppe Grund für die vorliegende trans-*NN*-Koordination sein. Bei einer Koordination der Thioether-Funktion würde folglich ein zu gespanntes System entstehen. Der Komplex **11** konnte über Elementaranalyse, Massenspektroskopie, ¹H-NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. In den cyclovoltammetrischen Messungen zeigt **11** in Dimethylformamid eine irreversible Oxidation sowie zwei irreversible Reduktionen.

6. Komplexe mit *NNS*-Liganden

6.1 Einleitung

Für Redox-Enzyme ist die intramolekulare Übertragung von Elektronen ein wesentlicher Prozess.^[5] Die in der Einleitung vorgestellten Enzyme Peptidylglycin- α -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) und Dopamin- β -monooxygenase (D β M) sind oxygenierende Katalysatoren.^[22] Die Cu-Zentren dieser O₂-aktivierenden Enzyme müssen sowohl in einer Cu^I-Form wie auch in der Cu^{II}-Form stabil sein und zwischen diesen wechseln können. Das aktive Zentrum Cu_B in der PHM besitzt N(Histidin), N(Histidin), S(Methionin) sowie in der katalytischen Vorstufe molekularen Sauerstoff in der Ligandensphäre (**Abbildung 55**).^[19, 23]

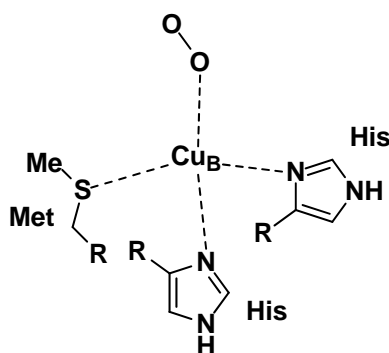


Abbildung 55. Koordinationsumgebung des Cu-Ions im aktiven Zentrum der Monooxygenase PHM.^[23]

Neben den oxygenierenden Enzymen sind *N,N,S*-Donoratome auch bei den blauen Cu-Proteinen (Typ1) und bei CO₂-aktivierenden Modellsystemen bekannt.^[2]

Es war daher von Interesse, ein kleines, bioinspiriertes *NNS*-Liganden-System zu finden, das beide Cu-Oxidationsstufen stabilisieren kann und eine rasche Elektronenübertragung ermöglicht. Die Ligandensysteme pmtpm (**12**) (2-Pyridyl-N-(2'-methylthiophenyl)-methylenimin)^[1] und pbtpm (**13**) (2-Pyridyl-N-(2'-benzylthiophenyl)-methylenimin) besitzen je drei unterschiedliche Donoratome, Pyridyl-N, Imin-N sowie ein Thioether-S (**Abbildung 56**). Der Pyridin-Imin (α -Diimin)-Bereich ist ein bekanntes π -Akzeptorsystem, die Thioethereinheit stellt die dritte, schwach bindende und damit flexible Koordinationsmöglichkeit dar.^[32]

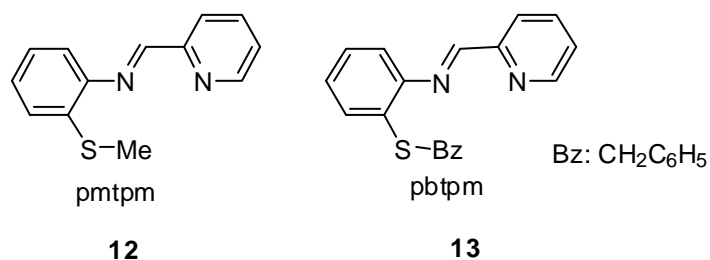


Abbildung 56. Die NNS-Ligandensysteme pmtpm (**12**) und pbtpm (**13**).

Das α -Diiminsystem^[140] und die Thioethergruppe besitzen hier die Möglichkeit, mit einem Metallzentrum thermodynamisch und kinetisch günstige Chelat-Fünfringe auszubilden. Die α -Diiminfunktion ist ein in der Literatur sehr häufig beschriebenes Ligandensmotiv,^[141, 142] vor allem in Form von 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin.^[141, 142] In diesem Kapitel richtet sich das Interesse neben der bewährten Diimineinheit auf die zusätzliche Funktion des Schwefels in Form eines Thioethers. Die Thioetherfunktion sollte eine Stabilisierung der Cu^{I} -Form hervorrufen, da durch freie d-Orbitale des Schwefels Rückbindung und somit Abnahme der Elektronendichte vom Cu^{I} stattfinden kann.

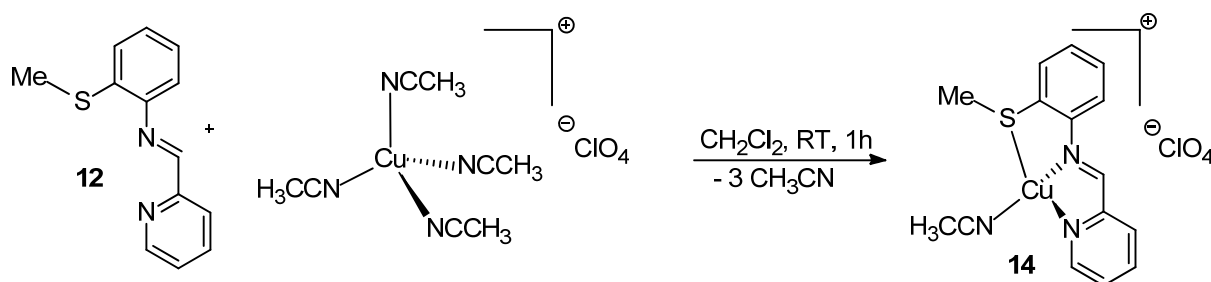
Die Liganden pmtpm (**12**) und pbtpm (**13**) wurden von Prof. J. Manzur von der Universidad de Chile zur Verfügung gestellt. Das Augenmerk lag auf der strukturellen Untersuchung der neu synthetisierten Cu^{I} -Komplexe $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$ (**15**), $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{BF}_4)$ (**16**) und $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2](\text{ClO}_4)$ (**17**), im Vergleich mit der Koordinationssphäre des literaturbekannten Cu^{II} -Komplexes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**Abbildung 62**)^[1]. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **16** und **17** wurden von Prof. C.-Y. Su von der Sun-Yat-Sen University in Guangzhou (China) durchgeführt. Außerdem konzentrierte sich das Interesse auf den möglichst wenig gehemmten Elektronentransfer und die Zusammenhänge mit der Strukturänderung. Es war somit wichtig zu erforschen, ob diese NNS-Liganden die Cu^{I} -Form in einer speziellen Koordination stabilisieren können und somit einen elektrochemisch induzierten Wechsel zu Cu^{II} energetisch und strukturell leicht möglich machen.

Neben der Untersuchung der Strukturen und Elektronenübertragung war auch die Untersuchung der Reaktivität gegenüber Disauerstoff von Interesse.^[32] Hier sollte die Auswirkung der Lage des Halbstufenpotentials der Oxidation von Cu^{I} zu Cu^{II} auf die Reaktivität gegenüber O_2 erforscht werden.

6.2 Synthesen und Charakterisierung der Cu^I-Komplexe

6.2.1 Synthese und Charakterisierung von [Cu(pmtpm)(CH₃CN)](ClO₄) (14)

Der luftempfindliche Cu^I-Komplex [Cu(pmtpm)(CH₃CN)](ClO₄) (**14**) wurde unter Inertgasatmosphäre in Dichlormethan synthetisiert. Die Vorstufe [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) wurde in sauerstofffreiem Dichlormethan gelöst und die tiefgelbe Ligandenlösung in sauerstofffreiem Dichlormethan zugegeben. Es war ein sofortiger Farbumschlag nach Braunrot zu beobachten. Das Produkt **14** wurde nach Waschen mit Toluol analytisch rein mit 84% Ausbeute erhalten, wie durch die Elementaranalyse mit 41.94% C (ber.: 41.67%), 3.64% N (ber.: 3.50%) und 9.42% H (ber.: 9.72 %) gezeigt werden konnte. Das Massenspektrum mit einem Peak bei 291.00 g/mol (ber.: 291.00 g/mol) für das Komplexfragment [Cu(pmtpm)]⁺, gibt weitere Hinweise auf den Strukturvorschlag in **Schema 8**.



Schema 8. Reaktionsschema zur Herstellung des Komplexes [Cu(pmtpm)(CH₃CN)](ClO₄) (**14**) mit vermuteter Struktur.

Braunrote Kristalle dieser Verbindung (**14**) wurden in einer Dichlormethan-Lösung nach Zusatz von wenig Toluol binnen 10 Stunden erhalten. Es war allerdings nicht möglich, aus diesen feinen Nadeln mittels der Röntgenstrukturanalyse eine Molekülstruktur zu ermitteln. Weitere Versuche, die Substanz über einen längeren Zeitraum von etwa zwei Wochen in Acetonitril zu kristallisieren, scheiterten, da dieser Komplex nicht dissoziationsstabil ist. Es konnte mittels Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, dass sich der farblose Komplex [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) zurückgebildet hat. Der Komplex [Cu(pmtpm)(CH₃CN)](ClO₄) (**14**) wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert (**Abbildung 57**).

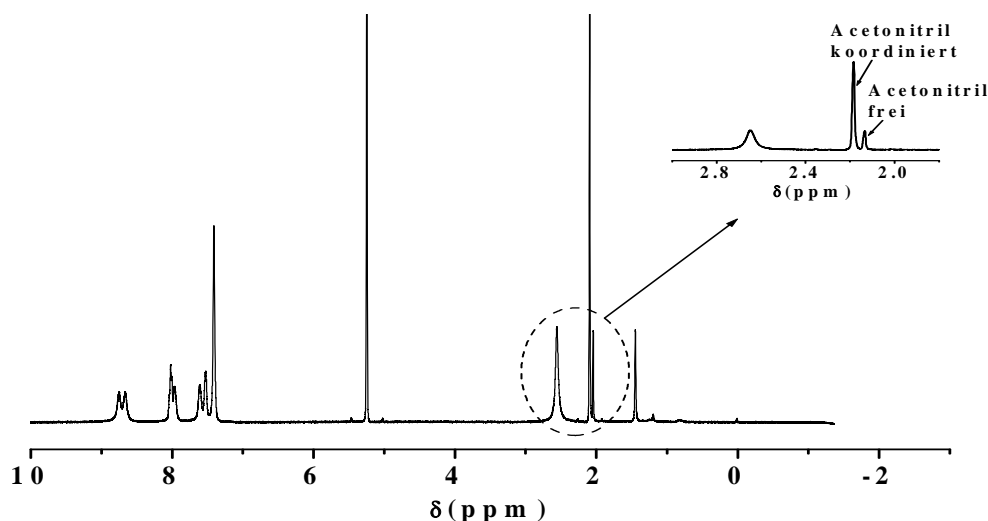


Abbildung 57. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **14** sowie ein vergrößerter Ausschnitt (rechts) von 1.5 ppm -3 ppm (Solvens: CD_2Cl_2).

Obwohl das ^1H -NMR-Spektrum in sauerstofffreiem Dichlormethan(d_2) aufgenommen wurde, konnte nicht verhindert werden, dass sich eine geringe Menge der Probe zu paramagnetischem Cu^{II} zersetzte, wie an der Linienverbreiterung auszumachen ist. Dadurch lässt sich die fehlende Aufspaltung der Signale erklären.

In **Tabelle 15** ist zu sehen, dass das Signal bei 2.63 ppm, welches der SCH_3 -Gruppe zuzuordnen ist, im Vergleich zum freien Liganden um 0.17 ppm ins Tieffeld verschoben ist. Dies deutet auf eine Koordination des Schwefels in diesem Komplex hin. Da Cu^{I} in einer d^{10} -Konfiguration vorliegt, können unterschiedliche Koordinationszahlen ausgebildet werden. Cu^{I} kann annähernd linear^[143], trigonal^[144, 145] oder tetraedrisch umgeben sein. Eine trigonale Koordination scheint hier auch möglich, ist aber weniger wahrscheinlich.

Tabelle 15. ¹H-NMR-spektroskopische Daten (δ/ppm) der Verbindungen **14-17** sowie der Liganden pmtpm (**12**) und pbtpm (**13**) (Solvens: CD₂Cl₂).

	CH ₃ CN	SCH ₃ /SCH ₂	HC=N	H ^{Ph}	H ^{Py}
12		2.46(3H, s)	8.54(1H, s)	7.17-7.75(3H, m) 7.07-7.10(1H, m)	8.69(1H, d) 8.26(1H, d) 7.83(1H, t) 7.36-7.41(1H, m)
		4.18(2H, s)	8.51(1H, s)	^a 7.19-7.39(8H, m) 7.07-7.11(1H, m)	8.69(1H, d) 8.25(1H, d) 7.82(1H, t) ^a 7.19-7.39(1H, m)
13	2.19(3H, s)	2.63(3H, s)	7.48(3H, s)	7.60-7.68 (4H,m)	8.03-8.10 (2H, m) 8.74 (1H, s) 8.83 (1H, s)
		1.86(3H, s)	8.57(1H, s)	6.39(1H, d) 6.98(1H, m) 7.06(12H, t) 7.19(12H, t) 7.25-7.28(1H, m) 7.30-7.33(1H, m) 7.38(6H, t)	7.48-7.54 (1H, m) 8.03-8.18 (2H, m) 8.27(1H, d)
14	-	2.16(6H, s)	8.64(2H, s)	6.85(2H, d) 7.10(2H, t) 7.18-7.30 (4H, m)	7.70(2H, t) 7.93(2H, d) 8.10(2H, t) 8.57(2H, d)
		3.84(4H, s)	8.38(2H, s)	6.73(2H, d) 6.92(4H, d) 7.04-7.23(10H, m) 7.28(2H, d)	7.57(2H, t) 7.83(2H, d) 8.04(2H, t) 8.42(2H, d)
15					
16					
17					

^a7.19-7.39(9H, m) Signale von H^{Ph} und H^{Py} teilweise überlagert

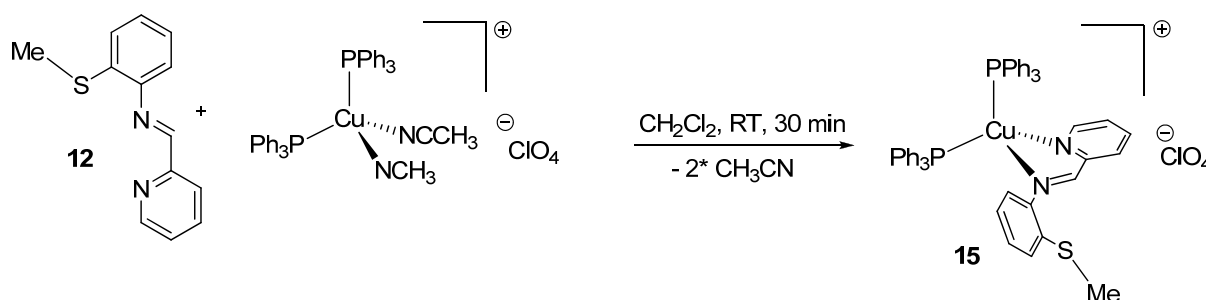
Ein Acetonitril-Signal bei 2.19 ppm mit einem Integral für drei Protonen kann entsprechend einem koordinierten Acetonitril zugeordnet werden (freies Acetonitril liegt bei 2.13 ppm) (**Abbildung 57, rechts**). Es ist auch eine schwache Koordination des Gegenions Perchlorat vorstellbar, wobei dieses eher als nicht koordinierend gegenüber Cu^I bekannt ist.

Da der Komplex **14** zu instabil war, wurde Acetonitril durch den stärkeren Liganden Triphenylphosphan ersetzt.

6.2.2 Synthese und Charakterisierung von [Cu(pmtpm)(PPh₃)₂](ClO₄) (**15**)

Durch die Reaktion von [Cu(CH₃CN)₂(PPh₃)₂](ClO₄), das nach einer in der Literatur bekannten Vorschrift^[146, 147] hergestellt wurde, mit pmtpm (**12**) im Verhältnis 1/1 wurde der Komplex [Cu(pmtpm)(PPh₃)₂](ClO₄) (**15**) erhalten. Die Vorstufe [Cu(CH₃CN)₂(PPh₃)₂](ClO₄), wurde in sauerstofffreies Dichlormethan aufgenommen und mit der Lösung des Liganden in sauerstofffreiem Dichlormethan vereinigt. Die braune Lösung wurde mit wenig Hexan versetzt, wobei sich brauner Feststoff absetzte, welcher verworfen wurde. Nach dem Filtrieren wurde die orange farbene Lösung zur Trockne eingedunstet, mit Hexan gewaschen, um überschüssiges Triphenylphosphan zu entfernen und schließlich in Dichlormethan kristallisiert. Das orangefarbene, kristalline analysenreine Produkt wurde in einer Ausbeute von 18% erhalten. Die Synthese wurde unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das Produkt **10** erwies sich aber als luftstabil.

Die Elementaranalyse der Verbindung **15** zeigt 63.12% C (ber.: 64.26%), 4.52% N (ber.: 4.62%) und 3.01% H (ber.: 3.06 %). Der beobachtete Peak im Massenspektrum bei 815.18 g/mol (ber.: 815.18 g/mol) stimmt mit dem Komplexfragment [Cu(pmtpm)(PPh₃)₂]⁺ überein. Die ¹H-NMR-spektroskopische Daten sind in **Tabelle 15** aufgelistet.



Schema 9. Reaktionsschema zur Herstellung des Komplexes [Cu(pmtpm)(PPh₃)₂](ClO₄) (**15**).

Es war auch nach mehrmaligen Versuchen nicht möglich, einen Komplex mit nur einem Triphenylphosphan-Liganden zu erhalten. Es wurde versucht, aus einer *in situ*

hergestellten^[148] $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{PPh}_3)](\text{ClO}_4)$ -Vorstufe durch Zuführen einer Ligandenlösung den gewünschten Komplex zu isolieren, es konnte allerdings nur das in **Schema 9** gezeigte Produkt **15** erhalten werden. Triphenylphosphan wurde als stabilisierender Ligand gewählt, um messbare Einkristalle zu erhalten und somit eine Strukturaufklärung zu ermöglichen. Der Komplex kristallisiert monoklin als Solvat (1 CH_2Cl_2) in der Raumgruppe $P21/n$. Weitere Kristalldaten sind in **Tabelle 29** aufgeführt. Die Molekülstruktur des Monokations ist in **Abbildung 58** zu erkennen. Das Perchlorat-Anion und im Kristall enthaltenes Dichlormethan sind nicht dargestellt.

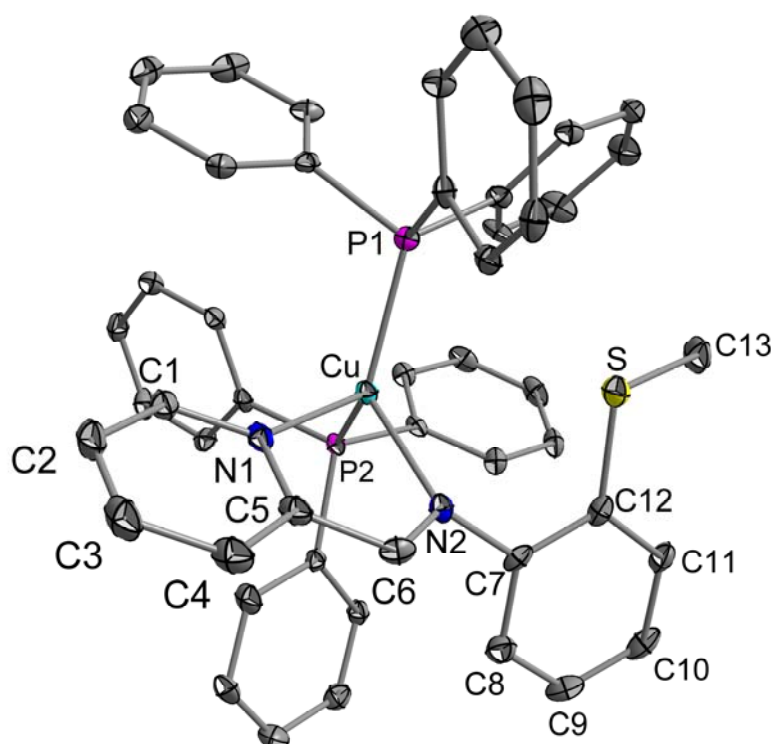


Abbildung 58. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{PPh}_3)_2]^+$ im Kristall der Verbindung $\mathbf{15} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$; die Bezifferung der Phenylringe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

In **Abbildung 59 (a)** ist die verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung für Cu^{I} in der Verbindung **15** gezeigt. Die Erklärung für das deutliche Abweichen des P1-Cu-P2-Winkels vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ist der sterische Anspruch der Triphenylphosphangruppen. Der Bisswinkel des pmtpm-Liganden beträgt 78° . Wie in **Abbildung 58** zu erkennen ist, kann die Thioetherfunktion des grundsätzlich tripodalen NNS-Liganden den Phosphanliganden nicht verdrängen. Grund dafür ist auch die geringe Reichweite des Thioetherarms, der bei Koordination ein gespanntes System hervorrufen würde.

Tabelle 16. Ausgewählte Winkel (°) des Komplexes **15** im Vergleich mit $[\text{CuL1}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)^{[140]}$ (L1: (4-Methylphenyl)-pyridin-2-ylmethylenamin) und $[\text{CuL2}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)^{[149]}$ (L2: Bis(6-methylpyridin-2-ylmethyl)benzylamin).

Winkel	15	$[\text{CuL1}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)^{[140]}$	$[\text{CuL2}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)^{[149]}$	
N1-Cu-N2	78.43(9)	79.39(18)	N1-Cu-N2	80.9(4)
N1-Cu-P1	108.65(7)	105.35(14)	N1-Cu-P	129.1(3)
N1-Cu-P2	112.74(7)	111.81(13)	N2-Cu-P	119.2(3)
N2-Cu-P1	121.50(7)	118.13(14)	N3-Cu-P	116.9(3)
N2-Cu-P2	103.83(6)	114.76(13)	N1-Cu-N3	112.8(4)
P1-Cu-P2	123.15(3)	119.22(7)	N2-Cu-N3	78.0(4)

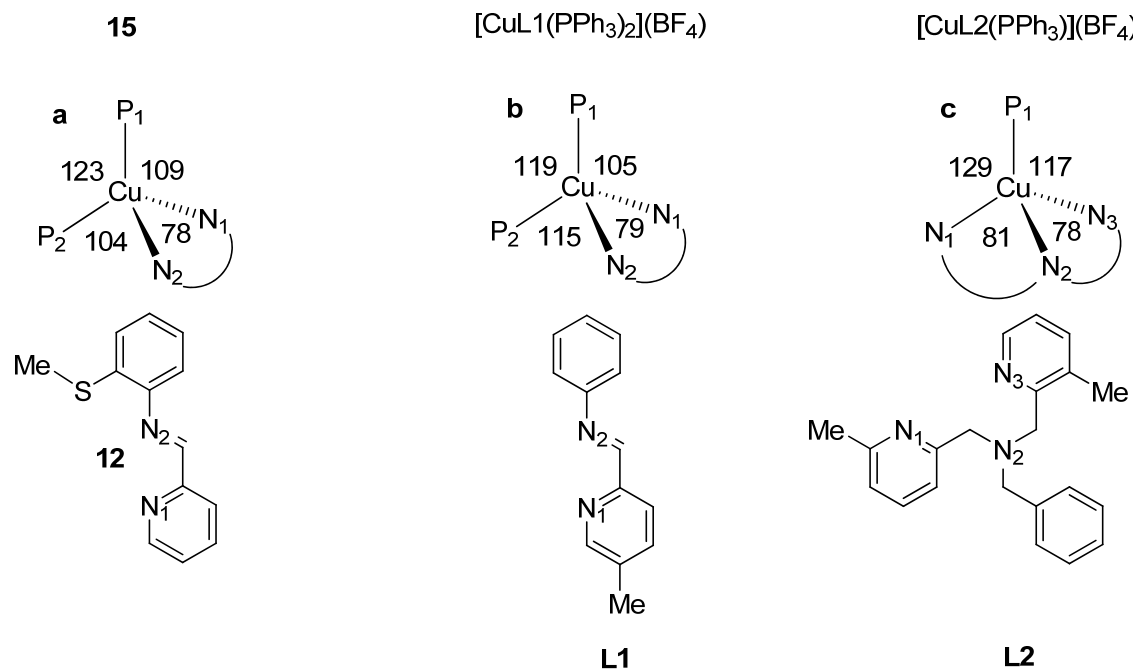


Abbildung 59. Koordinationsumgebung der Verbindungen **15** (a), $[\text{CuL1}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)^{[140]}$ (b) und $[\text{CuL2}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)^{[149]}$ (c).

Im Vergleich dazu sind sehr wohl Thioetherkoordinationen am Cu^{I} -Zentrum bekannt, wie von M. Albrecht mit der Verbindung $[\text{Cu}(\text{mmb})_2](\text{BF}_4)$ (mmb: 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol) bereits gezeigt wurde (**Abbildung 60**).^[15]

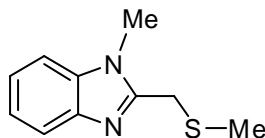


Abbildung 60. Ligand 1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1*H*-benzimidazol (mmb).

Der in **Abbildung 59 (b)** gezeigte Ligand besitzt wie pmtpm (**12**) eine Imin- und eine Pyridin-Funktion. Die Cu^{I} -Strukturen (**a**, **b**) mit zweizähligen Liganden weisen wegen der sperrigen Triphenylphosphangruppen eine ähnliche Winkelverteilung auf.

Als dritten Vergleich wurde in (**c**) die Koordination eines *NNN*-Ligandensystems am Cu^{I} herangezogen. Die Winkel zwischen dem Liganden und dem Co-Liganden Triphenylphosphan liegen im Bereich von 117° - 129° (**Tabelle 16**), also deutlich über dem Tetraederwinkel sowie über den Winkeln der Komplexe **15(a)** und **b**.^[149]

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen (Å) des Komplexes **15** im Vergleich mit $[\text{CuL1}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ ^[140] und $[\text{L2Cu}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)$ ^[149].

Abstände	15	$[\text{CuL1}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ ^[140]		$[\text{CuL2}(\text{PPh}_3)](\text{BF}_4)$ ^[149]
Cu-N1	2.124(2)	2.103(5)	Cu-N1	2.007(11)
Cu-N2	2.107(2)	2.064(4)	Cu-N2	2.202(10)
Cu-P1	2.261(1)	2.245(2)	Cu-N3	2.074(10)
Cu-P2	2.264(1)	2.249(2)	Cu-P	2.178(4)
Cu-S1	3.502(9)			

Die Bindung Cu-N1 der Verbindung **15** liegt im normalen Bindungsbereich, was ein Vergleich mit der Literatur zeigt.^[140] Dies gilt auch für den Cu-N2-Abstand in **15**, welcher sich mit 2.107(2) Å zwischen den Vergleichswerten 2.007(11) Å^[149] und 2.202(10) Å^[149] befindet. Der Abstand zwischen dem Cu^{I} -Zentrum und dem Schwefel des Thioetherarms in Verbindung **15** kann allerdings nicht mehr als Wechselwirkung oder Bindung bezeichnet werden, da er mit 3.502(9) Å größer ist als die Summe der van der Waals-Radien von Schwefel und Kupfer (3.2 Å).^[150] Die Bindungen zu den Triphenylphosphan-Liganden liegen

im Vergleich mit Werten aus der Literatur^[140, 149] im normalen Bereich der Cu-P-Bindungslänge.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ zeigt im Vergleich zum freien Liganden eine Bande bei 406 nm (**Abbildung 61**), die einem MLCT zugeordnet werden kann.^[151] Die weiteren Absorptionsbanden des Liganden **12** bei 243 nm und des Komplexes **15** bei 289 nm und 263 nm sind $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen zuzuordnen.

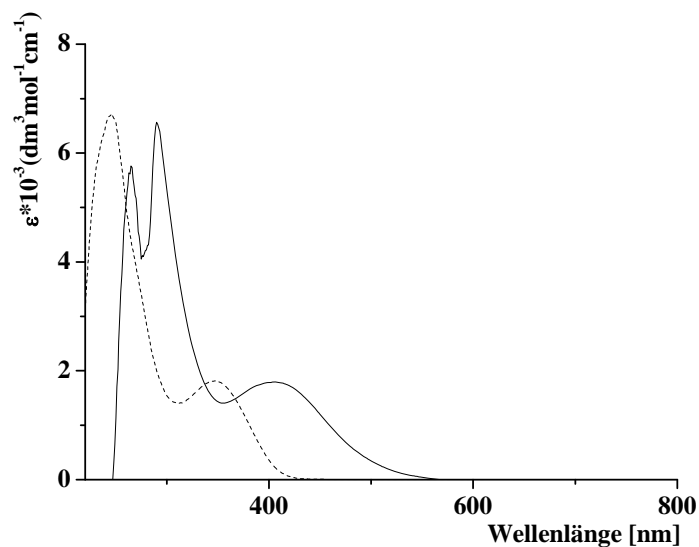
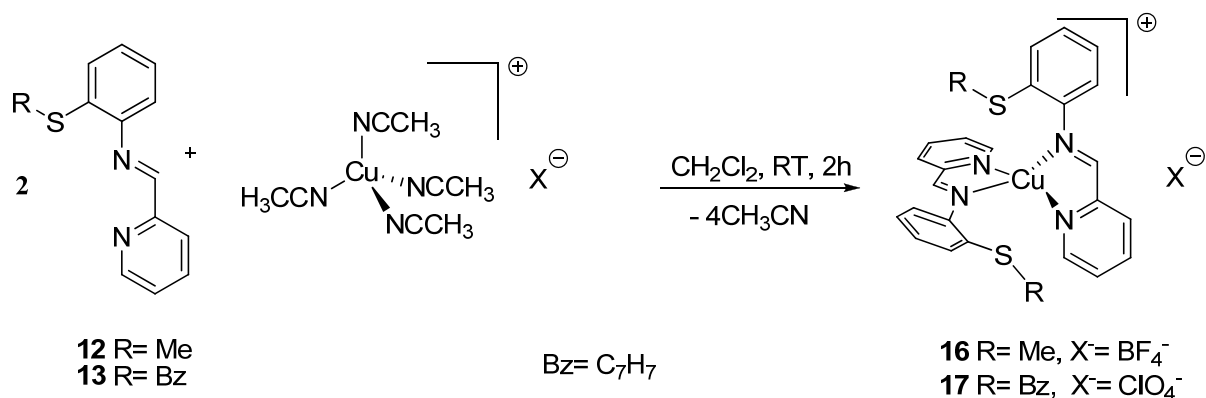


Abbildung 61. UV/Vis-Absorptionsspektren des Komplexes **15** (—) und des Liganden **pmtpm** (- - -) in CH_2Cl_2 bei 25°C .

6.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{BF}_4)$ (**16**) und $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2](\text{ClO}_4)$ (**17**)

Die Vorstufe $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ wurde in Dichlormethan gelöst und mit zwei Äquivalenten pmtpm vereinigt.



Schema 10. Reaktionsschema zur Herstellung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{BF}_4)$ (**16**) und $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2](\text{ClO}_4)$ (**17**).

Das Rohprodukt setzt sich durch Zugabe von wenig Toluol als rotbrauner Feststoff ab. Um den Feststoff zu reinigen wurde dieser in wenig Dichlormethan gelöst, mit Toluol überschichtet und innerhalb einer Woche konnte rotes kristallines, analysenreines Produkt in einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Die Elementaranalyse zeigt für Verbindung **16** 51.39% C (ber.: 51.45%), 4.03% N (ber.: 3.99%) und 9.24% H (ber.: 9.23 %). Der Peak im Massenspektrum bei 519.10 g/mol (ber.: 519.07 g/mol), konnte dem Komplexfragment $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]^+$ zugeordnet werden.

Es war notwendig unter Inertgasatmosphäre mit trockenen sauerstofffreien Lösungsmitteln zu arbeiten, jedoch ist die Empfindlichkeit des entstandenen Komplexes **16** deutlich geringer als bei Verbindung **14**.

Die Synthese und Reinigung des Komplexes **17** wurde wie für Verbindung **16** durchgeführt. Durch Kristallisation des braunen Feststoffs konnte analysenreines Produkt in einer Ausbeute von 76% erhalten werden. Es war auch für Komplex **17** notwendig trockene und sauerstofffreie Lösungsmittel zu verwenden.

Die Ergebnisse aus der Elementaranalyse mit 58.17% C (ber.: 59.13%), 4.04% N (ber.: 4.18%) und 6.93% H (ber.: 7.26 %) sowie der Peak im Massenspektrum bei 367.0 g/mol (ber.: 367.03 g/mol), der dem Komplexfragment $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2]^+$ zugeordnet werden kann,

weisen auf die Produktbildung hin. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten für die Komplexe **16** und **17** sind in **Tabelle 15** aufgelistet.

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete tiefrote blockartige Kristalle konnten durch Lösen der bereits kristallinen Substanz **16** in Dichlormethan und anschließender Überschichtung mit Toluol gewonnen werden. Der Komplex **16** kristallisiert monoklin in einer Raumgruppe $C2/c$. Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 29** zusammengefasst. In **Abbildung 62** ist die Molekülstruktur der Verbindung **16** ohne das Gegenion Tetrafluoroborat dargestellt neben der literaturbekannten $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pmtpm})_2]^{2+}$ -Struktur^[1].

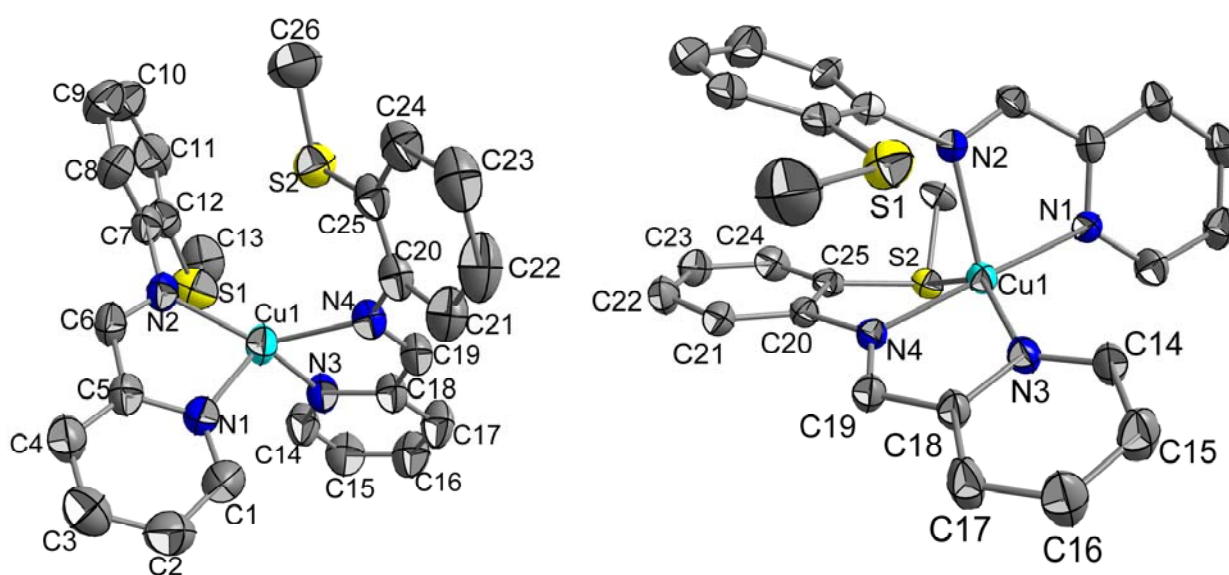


Abbildung 62. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]^+$ im Kristall von Verbindung **16** (links) und literaturbekanntes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]^{2+}$ im Kristall von $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ (rechts)^[1].

Auch für Verbindung **17** konnten aus dem feinkristallinen Produkt durch eine langsamere Kristallisation aus einer Dichlormethan-Lösung, die mit Toluol überschichtet wurde, Einkristalle guter Qualität gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, wobei sich sowohl die Lage des ClO_4^- -Anions wie auch die Lage des Phenylrings einer Benzylgruppe als fehlgeordnet erwiesen. Die Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2]^+$ der Verbindung **17** ist in **Abbildung 63** gezeigt, die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 29** aufgelistet.

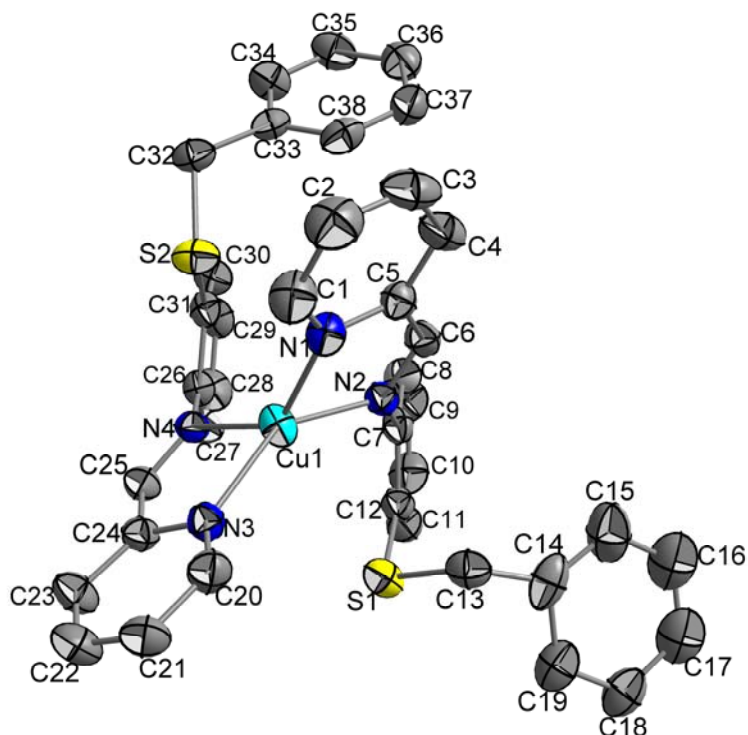


Abbildung 63. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2]^+$ im Kristall von Verbindung **17**.

Tabelle 18. Ausgewählte Winkel der Verbindungen **16** und **17** im Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[1] und $[\text{Cu}(\text{dmbp})_2]\text{Br}$ ^[142] (dmbp: 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin).

Winkel	16	17	$[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2]$ $(\text{ClO}_4)_2$ ^[1]		$[\text{Cu}(\text{dmbp})_2]\text{Br}$ ^[142]
N1-Cu-N2	80.63(10)	80.6(2)	80.2(2)	N1-Cu-N1'	80.8(2)
N1-Cu-N3	116.28(11)	122.1(2)	100.7(2)	N1-Cu-N11	114.1(2)
N1-Cu-N4	109.27(10)	134.6(2)	176.2(2)	N1-Cu-N11'	145.5(2)
N2-Cu-N3	136.20(11)	143.9(2)	117.0(2)	N1'-Cu-N11	145.2(2)
N2-Cu-N4	134.50(10)	103.4(2)	101.5(2)	N1'-Cu-N11'	105.2(2)
N3-Cu-N4	80.51(10)	80.9(2)	81.5(2)	N11-Cu-N11'	80.6(2)
N1-Cu-S	-	-	95.92(17)		
N2-Cu-S	-	-	97.49(15)	-	-
N3-Cu-S	-	-	143.61(18)	-	-
N4-Cu-S	-	-	80.57(16)	-	-

N1, N3: Pyridyl-N; N2, N4: Imin-N.

Wie aus der **Tabelle 18** ersichtlich ist, liegen die Komplexe **16** und **17** in einer verzerrt tetraedrischen Koordination vor. Die Bisswinkel ähneln einer Bipyridineinheit am Cu^{I} -

Zentrum.^[142] Der Vergleich zwischen der $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pmtpm})_2]^+$ - und der $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pmtpm})_2]^{2+}$ - Struktur (**Abbildung 62**), lässt erkennen, dass diese Einheit nahezu unveränderlich ist (**Abbildung 64 d, f**).^[1]

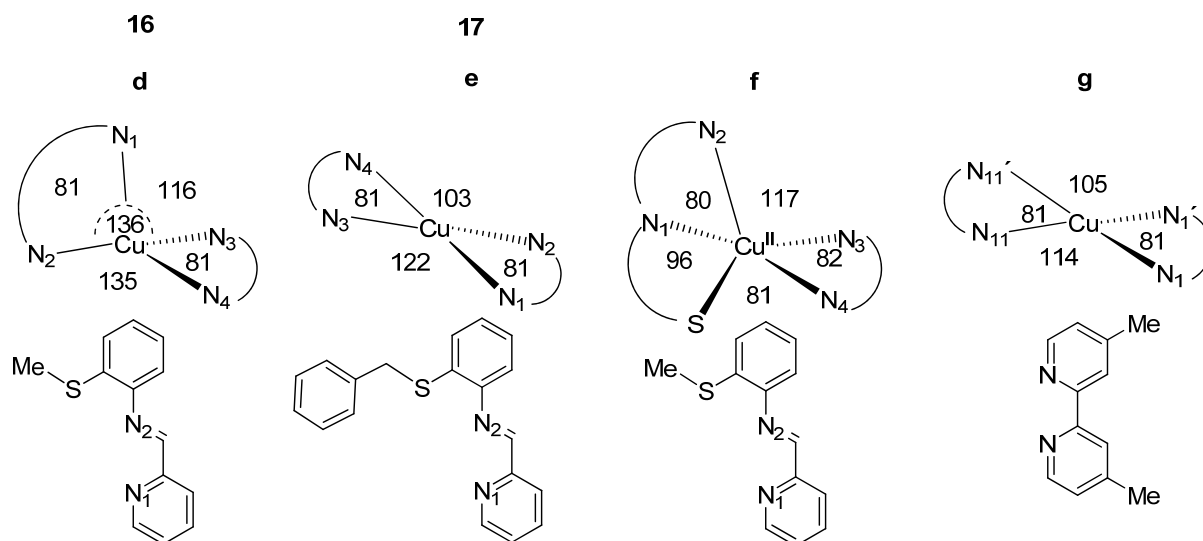


Abbildung 64. Koordinationsumgebungen der Verbindungen **16** (**d**) und **17** (**e**) im Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[1] (**f**) und $[\text{Cu}(\text{dmbp})_2](\text{Br})$ ^[142] (**g**) (Winkel in °).

Wird die Verbindung **16** dem Cu^{II} -Komplex gegenübergestellt (**Abbildung 62**), so kann man erkennen, dass der nahezu gestreckte Winkel $\text{N1-Cu}^{\text{II}}-\text{N4}$ ($\text{N}_{\text{py}}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{N}_{\text{im}}$) mit 176° in der Cu^{I} -Form kein Gegenstück hat (109° und 136°). Die von den Liganden bewirkte Verzerrung am Cu^{I} -Zentrum in **16** ist durch die Winkel $\text{N2-Cu}^{\text{I}}-\text{N3}$ ($\text{N}_{\text{im}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{N}_{\text{py}}$) (136°) und $\text{N2-Cu}^{\text{I}}-\text{N4}$ ($\text{N}_{\text{im}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{N}_{\text{im}}$) (134.5°) am deutlichsten erkennbar und führt zu einer Koordinationsphäre, die zwischen der eines Tetraeders und einer trigonalen Pyramide mit N1 als Apex liegt. Die Winkel N1-Cu-N3 sowie N1-Cu-N4 weisen 116° bzw. 109° auf. Die hier aus der Literatur vorgestellte Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[1] (**Abbildung 64 f**) ist wie die Cu^{I} -Form durch zwei Imin- und zwei Pyridin-Stickstoffzentren koordiniert, zusätzlich wird eine fünfte Koordinationsstelle von einem S-Atom aus einem der zwei Thioetherarme abgesättigt (Cu-S 2.4 Å). Diese sind in der Cu^{I} -Form zwar vorhanden, mit Cu-S -Abständen >3.36 Å aber nicht koordinierend. Die Winkel $\text{N}_{\text{py}}-\text{Cu}^{\text{I}}-\text{N}_{\text{im}}$ des Komplexes **17** zeigen mit 135° und 144° eine größere Abweichung vom Tetraederwinkel als bei Verbindung **16**. In der Komplexstruktur **16** liegt ein Diederwinkel von 85.7° zwischen den Cu-NN -Chelateinheiten vor, der Diederwinkel im Komplex **17** ist mit 65.9 deutlich kleiner und liegt näher an dem für zwei Bipyridinliganden (54.2°).^[142] Dieser große Unterschied im Vergleich zu Verbindung

16, die nicht trigonal pyramidale Anordnung sowie der auffallend kleine N_{im} -Cu^I- N_{im} -Winkel (103° vs. 135°) könnte von π - π -Wechselwirkungen der Benzylreste in Komplex **17** herrühren. Die Liganden pmtpm (**12**) und pbtpm (**13**) sind in der Lage, sowohl Cu^I in verzerrter Vierfachkoordinations-Struktur zu stabilisieren, als auch einen Cu^{II}-Komplex in einer verzerrten Struktur auszubilden, die zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide liegt ($\tau = 0.54$). N2 fungiert mit einer langen Bindung zum Cu^{II}-Zentrum (Cu^{II}-N2 2.15 Å) als Apex, einer der beiden Thioetherarme zeigt keine Koordination (Cu-S 3.70 Å).

Tabelle 19. Ausgewählte Bindungslängen der Komplexe **16** und **17** im Vergleich mit $[Cu(pmtpm)_2](ClO_4)_2$ ^[11] und $[Cu(dmbp)_2]Br$ ^[142] (dmbp: 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin).

Abstände	16	17	$[Cu(pmtpm)_2](ClO_4)_2$ ^[11]	Abstände	$[Cu(dmbp)_2]Br$ ^[142]
Cu-N1	2.079(3)	2.028(5)	1.954(5)	Cu-N1	2.039(5)
Cu-N2	2.035(2)	2.050(5)	2.153(6)	Cu-N1'	2.057(4)
Cu-N3	2.030(3)	2.000(5)	2.007(5)	Cu-N11	2.034(4)
Cu-N4	2.104(2)	2.091(5)	1.952(5)	Cu-N11'	2.056(5)
Cu-S1	3.402(1)	3.384(2)	3.699(3)		
Cu-S2	3.405(2)	3.362(2)	2.431(2)		

Die Cu-N-Bindungslängen der Komplexe **16** und **17** unterscheiden sich wenig. Es lässt sich kaum ein klarer Trend im Vergleich der Bindungslängen von Cu-N_{im} und Cu-N_{py} ausmachen. Werden die mittleren Cu-N_{py}-Bindungslängen der Verbindung $[Cu(dmbp)_2]Br$ ^[142] (2.047(5) Å) und der Komplexe **16** (2.062(3) Å) und **17** (2.042(5) Å) gegenübergestellt, so lassen sich keine großen Abweichungen erkennen.

Hingegen ist beim Vergleich der mittleren Cu-N-Abstände des $[Cu(pmtpm)_2](ClO_4)_2$ Komplexes mit 2.017(5) Å gegenüber **16** und **17** eine Verkürzung der Bindungen zu beobachten. Eine Erklärung hierfür kann die höhere Ladung des Cu^{II}-Zentrums sein, das auf die Imin- und Pyridinstickstoff-Donorzentren wirkt.

6.3 Elektrochemie

Der Komplex **14** zeigt im Cyclovoltammogramm (**Abbildung 65**), gemessen in Dichlormethan mit 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C, eine Oxidationswelle bei einem Halbstufenpotential von +0.15 V (vs. FeCp₂^{0/+}) (**Tabelle 20**). Der Peakpotentialunterschied

beträgt bei einer Messung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s 130 mV. Das Peakstromverhältnis I_{pa}/I_{pc} beträgt ~ 1.0 . Wird die Geschwindigkeit auf 100 mV/s erhöht, so steigt auch der Peakpotentialunterschied auf 150 mV an.

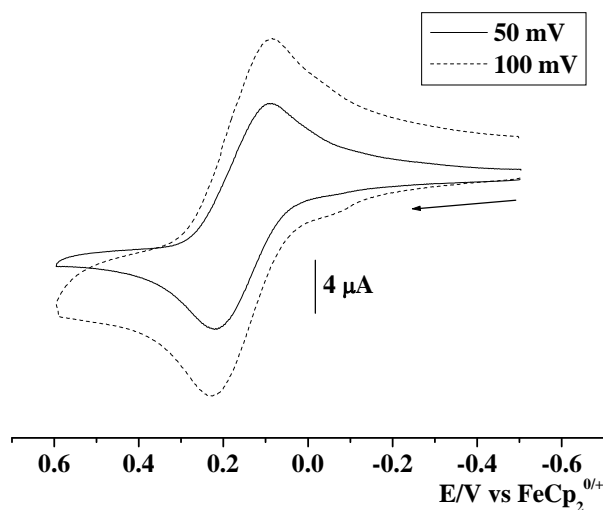


Abbildung 65. Cyclovoltammogramme des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$ (**14**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 25°C .

Dies legt nahe, dass ein leicht gehemmter Elektronentransfer vorliegt, der sich durch Erhöhen der Vorschubgeschwindigkeit vergrößert. Der Elektronentransfer wird durch die strukturelle Umorientierung des Komplexes beeinflusst.^[152] Die Oxidation ist metallzentriert, wie die ESR-Daten zeigen. Das Verhältnis der Peakströme zeigt hier, dass kein EC-Mechanismus vorliegt, der Ligand pmtpm also sowohl die Cu^{I} -Form wie auch die elektrochemisch generierte Cu^{II} -Form stabilisieren kann. Es wird deutlich, dass dieses *NNS*-Ligandensystem in nicht koordinierendem Lösungsmittel mit Hilfe von schwach koordinierenden Anionen wie Perchlorat oder Tetrafluoroborat einen nahezu ungehemmten Übergang von Cu^{I} zu Cu^{II} ermöglicht (niedrige Reorganisationsenergie). Ein aus elektrochemischer Sicht stabilisierender Einfluss könnte auch dem Schwefel zugeschrieben werden. Wie das HSAB-Prinzip beschreibt, tendiert Schwefel eher zum weicheren Cu^{I} im Vergleich zum härteren Cu^{II} -Zentrum. Die unbesetzten d-Orbitale am Schwefel verringern die Elektronendichte am Cu^{I} , woraus eine Stabilisierung der Cu^{I} -Form resultiert.

Für den Komplex **14** kann bei 25°C in Dichlormethan eine zweite, irreversible Oxidation bei 1.31 V beobachtet werden. Diese Oxidation scheint ligandenzentriert zu sein und liegt im Vergleich zum freien Liganden pmtpm (+0.95 V) bei positiverem Potential. Erklärbar wäre dieser Befund durch die Elektronenabgabe ans Metallzentrum, da in dieser Phase der Cyclovoltammetrie Cu^{II} vorliegt.

Komplex **15** zeigt bei 25°C in Dichlormethan bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten eine irreversible Oxidation bei $E_{pa} = 0.57$ V, sowie zwei irreversible Reduktionen bei $E_{pc} = -1.75$ V und $E_{pc} = -2.46$ V. Eine Reihe vergleichbarer, einkerniger Komplexe wie $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{di})](\text{BF}_4)$ (di = *N*-(2-pyridinylmethyl)phenylamin)^[153, 154] ($E_{pa} = +0.87$ V vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$) und $[\text{Cu}(\text{pbb})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ (pbb = 2-(2'-Pyridyl)benzimidazolylbenzol) (**Abbildung 66**) zeigen irreversible Oxidationen, was auf den π -aciden Charakter der Triphenylphosphangruppen zurückzuführen ist.

Bei der Reduktion könnte das kleine π -System als Grund angesehen werden, dass der pmtpm-Ligand keine negative Ladung stabilisieren kann. Auch für $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{di})](\text{BF}_4)$ ^[154] (-1.76 V vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$) wurde keine reversible Reduktion gefunden, wie es aber für größere delokalisierte π -Systeme wie $[\text{Cu}(\text{pbb})(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ ^[151] durchaus bekannt ist.

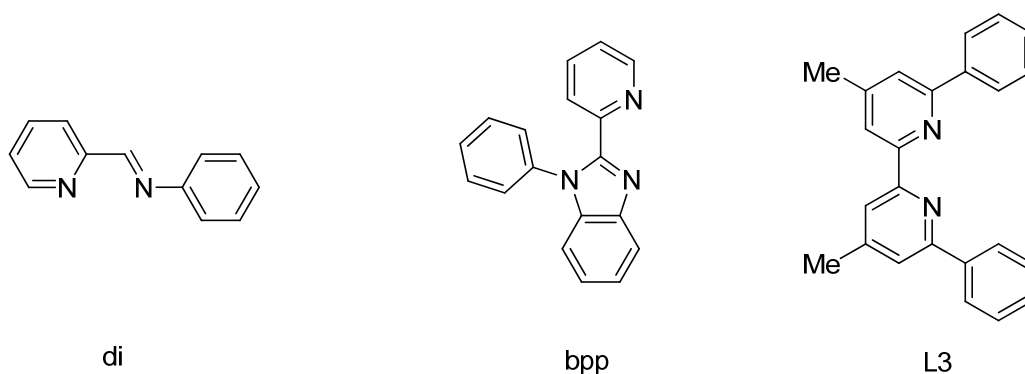


Abbildung 66. Liganden di^[154], pbb^[151] und L3^[155].

Tabelle 20. Redoxpotentiale [V] gegen $\text{FeCp}_2^{0/+}$.

Verbindung	Oxidation1	Oxidation2	Reduktion1	Reduktion2
12 ^a	E_{pa} : +0.95	-	E_{pc} : -2.43	-
13 ^a	E_{pa} : +1.06	-	E_{pc} : -2.41	-
14 ^a	+0.15	E_{pa} : +1.31	E_{pc} : -1.16	E_{pc} : -1.57
15 ^a	E_{pa} : +0.57	-	E_{pc} : -1.75	E_{pc} : -2.46
16 ^a	-0.07	E_{pa} : +1.38	E_{pc} : -1.62	-
16 ^{a,c}	-0.06	*	*	*
16 ^{a,b,c}	-0.09	*	E_{pc} : -1.64	E_{pc} : -2.16 E_{pa} : -2.02
17 ^a	-0.08	E_{pa} : +1.35	E_{pc} : -1.63	-
17 ^{a,c}	-0.09	*	*	*
17 ^{a,b,c}	-0.11	*	E_{pc} : -1.64	E_{pc} : -2.15 E_{pa} : -2.02
$[\text{Cu}(\mathbf{12})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^{[1, 156] d}	-	-	-0.15	-
$[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$ ^[155]	+0.23	-	E_{pc} : -2.44	-

^aFalls nicht anders angegeben Redoxpotentiale als Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), Messung bei 25°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ mit 100 mV/s.

^bbei -45°C; ^cmit 20 mV/s; ^d CH_3CN oder MeOH mit 50 mV/s; * wurde nicht gemessen.

L3: Bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridin)^[155] (**Abbildung 66**).

Die Komplexe **16** und **17** wurden ebenfalls in nicht koordinierendem Dichlormethan bei 25°C sowie bei -45°C in 0.1 M Bu_4NPF_6 vermessen. Vergleicht man die Halbstufenpotentiale der Komplexe **14** und **16**, so lassen sich die Donoreigenschaften des pmtpm-Liganden erkennen. Komplex **16** wird im Vergleich zu Verbindung **14** ($E_{1/2} = 0.15 \text{ V}$) bei geringerem Potential von -0.07 V oxidiert, was unter anderem auf eine höhere Elektronendichte im metallzentrierten HOMO-Molekülorbital schließen lässt. Eine niedrigere Elektronendichte am Cu^{I} -Zentrum hat der Komplex $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$ ^[155] (L3 = Bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridin) (**Abbildung 66**) vorzuweisen, wie man bei einem Vergleich mit $E_{1/2}$ von +0.23 V erkennen kann (**Tabelle 20**).

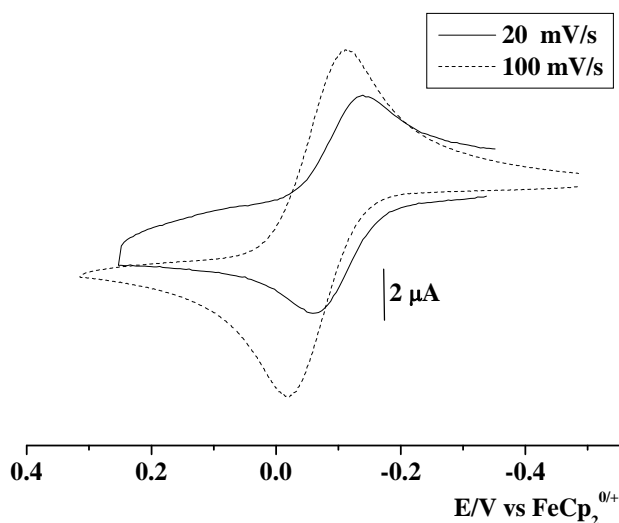


Abbildung 67. Cyclovoltammogramme des Komplexes **16** $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{BF}_4)$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ein Vergleich der metallzentrierten Oxidation im Komplex **16** bei zwei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (**Abbildung 67**) zeigt, dass hier ein reversibler Oxidationsprozess vorliegt. Sowohl bei 20 mV/s , wie auch bei 100 mV/s liegt ein Peakpotentialunterschied von 89 mV vor. Das Peakstromverhältnis $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ beträgt ~ 1 , was anzeigt, dass hier kein EC-Mechanismus vorliegt. Der geringe Peakpotentialunterschied weist auf eine geringe Energie für die strukturelle Umorientierung bei der Oxidation von Cu^{I} zu Cu^{II} sowie bei der Rückreduktion zu Cu^{I} hin. In der Cu^{I} -Form zeigt sich keine Koordination des Schwefels, betrachtet man aber die Cu^{II} -Form^[1], so ist eine Bindung vorhanden. Die Möglichkeit der Liganden, die fünfte Koordination in der Cu^{II} -Form abzusättigen, scheint einen reversiblen Elektronentransfer von Cu^{I} zu Cu^{II} und zurück zu Cu^{I} zu begünstigen.

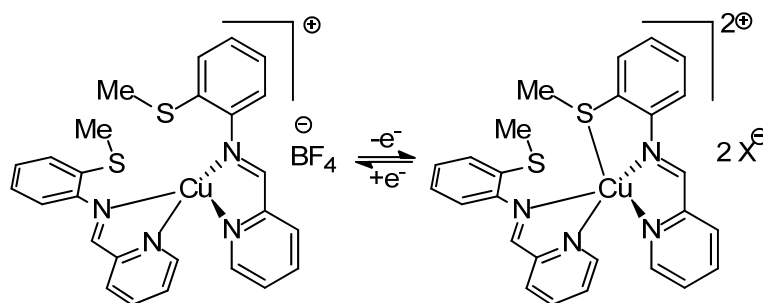


Abbildung 68. Postulierter elektrochemischer Prozess bei der ersten Oxidation der Verbindung **16**.

In **Abbildung 68** ist ein postulierter elektrochemischer Prozess der ersten reversiblen Oxidation von Komplex **16** zu sehen. Sowohl die Cu^{I} -Form wie auch die Cu^{II} -Form^[1] wurden strukturell untersucht (**Abbildung 62**), daher liegt die Koordination eines Thioetherarms auch in der elektrochemisch erzeugten Cu^{II} -Form nahe. Es wäre aber auch denkbar, dass sich die elektrochemisch generierte Cu^{II} -Form zunächst von der synthetisch erzeugten Form unterscheidet. Kupfer(II) kann neben fünfach auch sechsfach koordiniert sein.^[152] Es ist also denkbar, dass beide Thioetherarme in einer elektrochemisch generierten Cu^{II} -Form mit dem Metallzentrum wechselwirken (oder zu Beginn keiner von beiden).

Wird dieser Redoxprozess mit dem in Literatur für $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[1] beschriebenen verglichen, so wird dort von einem geringfügig gehemmten System berichtet, mit einem Peakpotentialunterschied von 110 mV.^[1] Das Halbstufenpotential der Reduktion der Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($E_{1/2} = -0.15$ V vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$) liegt im Vergleich zu Komplex **16** um ca. 80 mV zu negativerem Potential verschoben vor.^[1, 156] Diese Messungen wurden allerdings in Methanol oder Acetonitril durchgeführt, was einen detaillierteren Vergleich ausschließt.

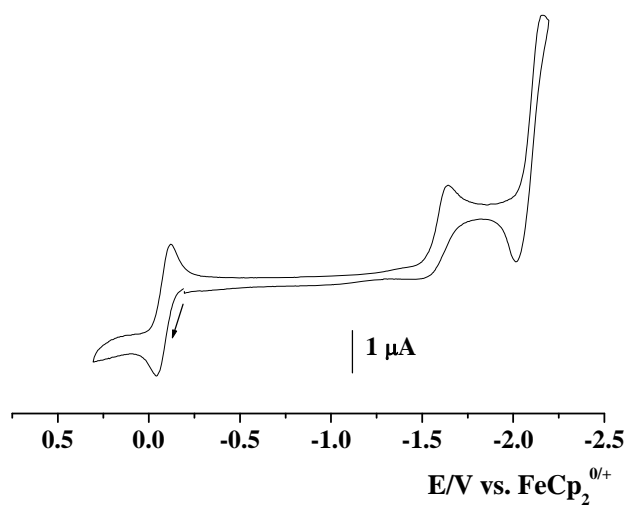


Abbildung 69. Cyclovoltammogramm des Komplexes **16** [Cu(pmtpm)₂](BF₄) in CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei -45 °C (Vorschubgeschwindigkeit: 20 mV/ s).

Die Verbindung **16** weist neben der ersten Oxidation eine irreversible zweite Oxidation bei 1.34 V auf, welche dem Liganden zugeordnet werden könnte. Bei 25°C zeigt der Komplex **16** eine irreversible Reduktion bei -1.62 V, wobei bei -45°C sogar eine zweite Reduktion zu erkennen ist (**Abbildung 69**).

Im ersten irreversiblen Schritt scheint eine Umlagerung stattzufinden, die bei tiefen Temperaturen ein annähernd reversibel reduzierbares Produkt (Ligand) mit sich bringt. Die zweite Reduktion besitzt ein kathodisches Peakpotential von -2.16 V sowie ein anodisches Peakpotential von -2.02 V.

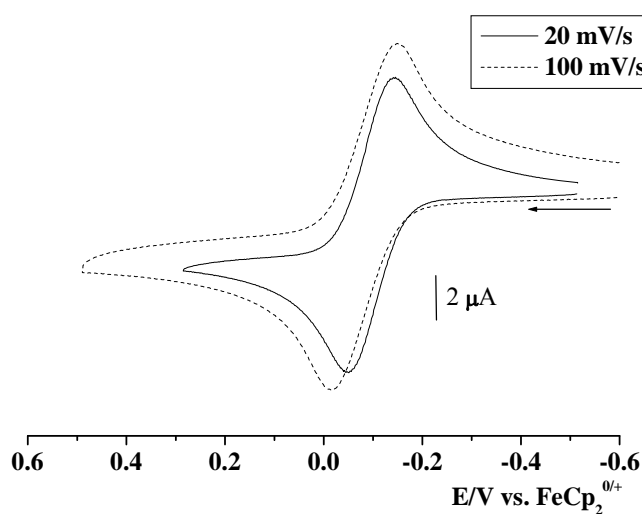


Abbildung 70. Cyclovoltammogramme des Komplexes **17** $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2](\text{ClO}_4)$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wird der Komplex **17** mit der Verbindung **16** verglichen, fällt auf, dass beim Komplex **17** der Peakpotentialunterschied von der Vorschubgeschwindigkeit abhängt (**Tabelle 20**). Bei einer Geschwindigkeit von 20 mV/s ist ein Abstand von 100 mV , bei 100 mV/s hingegen ein Abstand von 130 mV zu beobachten (**Abbildung 70**). Es kann also nicht von einem völlig reversiblen System gesprochen werden, da die Elektronenübertragung gehemmt ist. Grund für den Unterschied zu Komplex **16** liegt in den Benzyl-Resten, die durch π - π -Wechselwirkungen Einfluss auf die Cu^{I} -Struktur nehmen, im Vergleich zu den Methylgruppen in Verbindung **16**. Somit wird in Komplex **17** keine trigonal-pyramidale Anordnung erreicht, welche den Koordinationswechsel zu Cu^{II} begünstigen würde. Das Halbstufenpotential der ersten Oxidation liegt bei -0.08 V , die Verbindung **17** wird also minimal leichter oxidiert als Komplex **16**. Eine größere Verschiebung wäre in diesem Fall auch nicht zu erwarten, da in der Cu^{I} -Spezies die Thioetherarme nicht koordinieren, den einzigen Unterschied zu Komplex **16** aber die Benzylgruppen an den Thioetherarmen darstellen.

Eine zweite irreversible Oxidation findet bei einem anodischen Peakpotential von 1.35 V statt. Bei 25°C lässt sich eine irreversible Reduktion bei einem kathodischen Peakpotential von 1.63 V beobachten. Vergleichbar mit Verbindung **16** wird auch für Komplex **17** bei -45°C eine zweite annähernd reversible Reduktion beobachtet. Eine Interpretation ist auch hier

schwierig, da in der ersten irreversiblen Reduktion ein Prozess stattfindet, der nicht ohne weiteres nachvollzogen werden kann.

6.4 UV/Vis- und ESR-Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Untersuchungen der Komplexe **14**, **16** und **17** zeigen bei der reversiblen Oxidation einen Rückgang der Banden bei ca. 500 nm (**Abbildung 71**, **Abbildung 72** und **Abbildung 108**). Diese Absorptionsbanden der Cu^I-Form können einem MLCT-Übergang vom höchsten besetzten metallzentrierten Cu-3d-Orbital (HOMO) auf das ligandenzentrierte π^* -Orbital (LUMO) des α -Diimin-Akzeptorliganden zugeordnet werden (**Abbildung 73**).^[157]

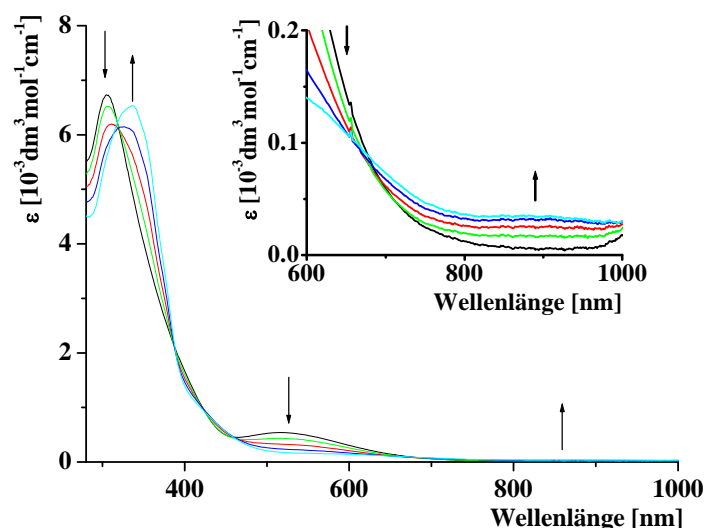


Abbildung 71. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes [Cu(pmtpm)(CH₃CN)](BF₄) (**14**) in CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C.

Die Spektren der Verbindungen **16** (**Abbildung 72**) und **17** (**Abbildung 108**) zeigen in der Cu^I-Form weitere Absorptionsbanden als Schultern bei 650 nm und 643 nm, welche ebenfalls einem MLCT-Übergang zugeordnet werden können. Vergleicht man diese Werte mit der Literatur,^[155] so zeigt sich bei einem Komplex [Cu(L3)₂]⁺ mit Bipyridinderivat (L3 = Bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridin)) zwei etwas energiereichere MLCT-Übergänge bei 405 nm und 520 nm, was von einer größeren Energiedifferenz zwischen metallzentriertem HOMO und ligandenzentriertem LUMO herrührt. Erklärbar ist dieser etwas

größere Energieunterschied durch den sterischen Anspruch des Liganden L3 in Komplex $[\text{Cu}(\text{L3})_2]^+$, der zwei Phenylgruppen aufweist. Für vergleichbare vielfach untersuchte Verbindungen wie $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{phen})_2]^+$ -Komplexe sowie deren Derivate wird berichtet, dass sterisch anspruchsvollere Liganden eine flache Verzerrung der Molekülstruktur verhindern und daher einen geringen Blaushift der MLCT-Absorptionsbanden hervorrufen.^[158-160]

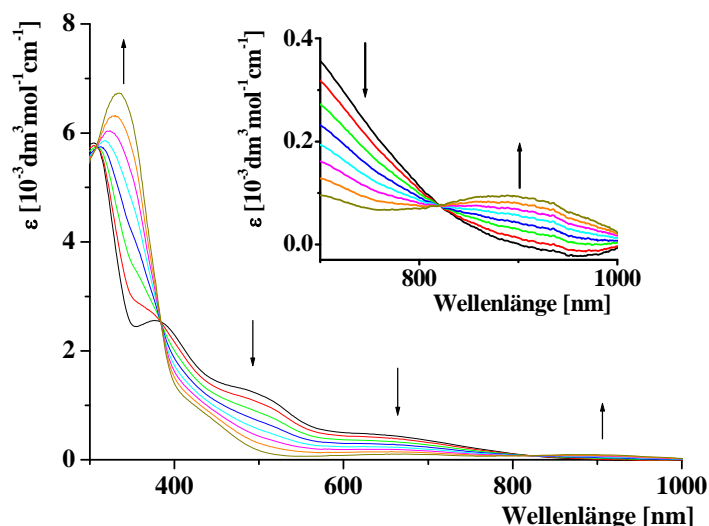


Abbildung 72. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{BF}_4)$ (**16**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Elektronendichte am Cu-Zentrum der Verbindungen **17** und **16** ist annähernd gleich, wie der Vergleich der Halbstufenpotentiale für **17** ($E_{1/2} = -0.08 \text{ V}$) und **16** ($E_{1/2} = -0.07 \text{ V}$) zeigt. Für die Verbindungen **16** (**Abbildung 72**) und **17** wurden für die Oxidation in einer spektroelektrochemischen Messung der Rückgang ebenfalls annähernd gleicher Absorptionsbanden bei ca. 490 nm (sh) und ca. 650 nm (sh) beobachtet, was für einen vergleichbaren HOMO-LUMO-Abstand spricht.

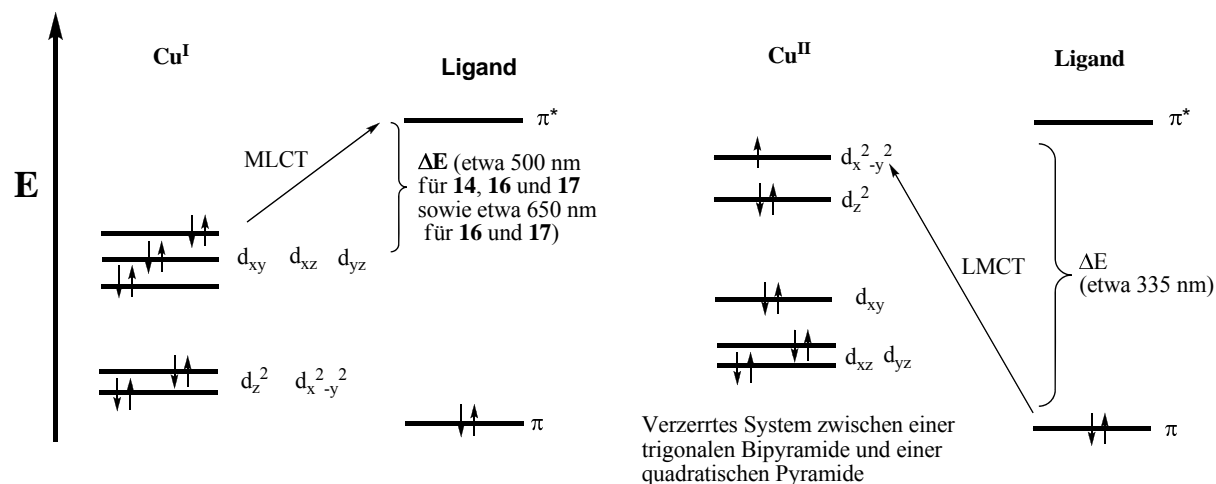


Abbildung 73. Postuliertes qualitatives Orbitalschema für die Cu^I-Verbindungen **14**, **16** und **17**, sowie für die entsprechenden elektrochemisch oxidierte Komplexe, orientiert an einer [Cu(pmpm)₂](ClO₄)₂-Struktur (**Abbildung 62**)^[1].

Tabelle 21. Daten der UV/Vis-spektroelektrochemischen Oxidation der Komplexe [Cu(pmpm)(CH₃CN)]BF₄ (**14**), [Cu(pmpm)₂]BF₄ (**15**) und [Cu(pbtpm)₂]ClO₄ (**17**).

Verbindung	λ [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])			
14	304 (6700)		519 (sh)	
[14] ⁺	336 (6560)		-	905 (sh)
16	305 (sh)	382 (2550)	495 (sh)	650 (sh)
[16] ⁺	344 (6780)			926 (sh)
17	304 (sh)	378 (2550)	483 (sh)	643 (sh)
[17] ⁺	334 (6760)			908 (sh)
[CuL ₃] ⁺ ^[155]	325		405	520
[CuL ₃] ²⁺ ^[155]	340			650

Messungen in 0.1 M Bu₄NPF₆/ CH₂Cl₂ Lösung bei 25 °C in einer OTTLE-Zelle^[138].

L3: Bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridin)^[155] (**Abbildung 66**).

Bei der Oxidation der Verbindung **14** kann der Rückgang einer weiteren Bande bei 306 nm, sowie ein Anwachsen einer Bande bei 336 nm beobachtet werden. Die in der Cu^{II}-Form neu entstandene Absorption könnte ihren Grund in einem LMCT Übergang vom Schwefel zum Metallzentrum haben. Die spektroelektrochemischen Untersuchungen der Komplexe **16** und **17** zeigen auch anwachsende Banden bei 344 nm (**16**) und 334 nm (**17**), die einem LMCT vom Schwefel zum Cu^{II}-Zentrum zugeordnet werden könnten. Durch die strukturelle

Untersuchung der Cu^I und Cu^{II}- Spezies (**Abbildung 62**) liegt auch in der elektrochemisch induzierten Cu^{II}- Spezies eine Cu-S-Wechselwirkung nahe, dies würde einen LMCT vom Schwefel erklären.

Wie in der Cyclovoltammetrie konnte auch in der UV/Vis-Spektroelektrochemie eine vollständige Rückreduktion der Komplexe **14**, **16** und **17** zu Cu^I beobachtet werden. Es wurden keine Zersetzungsprodukte detektiert, wodurch die Möglichkeit der Liganden **12** und **13** sowohl ein Cu^I- wie ein Cu^{II}-Zentrum zu stabilisieren verdeutlicht wird.

Die jeweils vergrößerten Ausschnitte in den Spektren der Verbindungen **14**, **16** und **17** zeigen weitere anwachsende Absorptionsbanden als Schultern bei etwa 915 nm (**Tabelle 21**). Diese schwachen Absorptionen sind verbotenen d→ d-Übergängen in den Cu^{II}-Spezies zuzuordnen. Im Vergleich mit Werten aus der Literatur^[155] zeigt sich bei den Komplexen **14**, **16** und **17** eine geringere Energiedifferenz zwischen dem HOMO⁻¹ und dem HOMO (**Abbildung 73**). Dies würde für eine elektrochemisch induzierte Cu^{II}-Form sprechen, deren Koordinationsumgebung zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide liegt. Ein Vergleich mit der [Cu(pmtpm)₂](ClO₄)₂-Struktur (**Abbildung 62**)^[1] liegt damit nahe.

Eine weitere Möglichkeit die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der *in situ* generierten Cu^{II}-Komplexe zu untersuchen bietet die ESR-Spektroskopie. Die Cu^I-Komplexe **14**, **16** und **17** wurden in einer CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆ -Lösung elektrochemisch zu d⁹-Systemen oxidiert. Die Messungen wurden in erstarrter Lösung bei -163 °C durchgeführt. Als Beispiel wurde in **Abbildung 74** das ESR-Spektrum der Verbindung [**14**]⁺ abgebildet. Das typische anisotrope axiale Cu^{II}-Signal mit g_{||} > g_⊥ (g_{||} = 2.202, g_⊥ = 2.019, A_{||} = 175 G) weist auf eine annähernd quadratisch pyramidale Cu^{II}-Umgebung hin und somit auf einen Spin im d_{x²-y²}-Orbital.

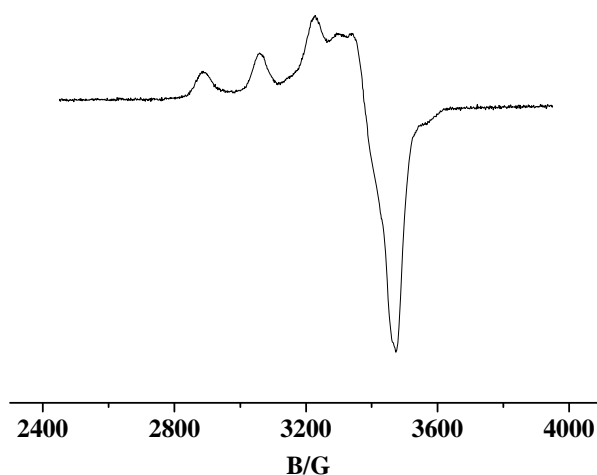


Abbildung 74. X-Band-ESR-Spektrum bei -163 °C der Verbindung $[14]^+$ generiert durch eine *in situ* elektrochemische Oxidation des Komplexes **14** in einer $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Lösung.

Ein Vergleich der ESR-Spektren zeigt, dass die elektrochemisch generierten Komplexe $[14]^+$, $[16]^+$ und $[17]^+$ eine ähnliche Struktur aufweisen und der Spin im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital lokalisiert ist. Verbindung $[\text{Cu}(\text{BBES})]^{2+}$ (BBES = 1,5-Bis(benzimidazol-2-yl)-3-thiapentan) weist ($g_{\parallel} = 2.264$) ebenfalls einen eher quadratisch pyramidalen Charakter auf.^[161]

Wird die elektrochemisch erzeugte Verbindung $[16]^+$ ($g_{\parallel} = 2.151$, $g_{\perp} = 2.008$, $A_{\parallel} = 145\text{ G}$) der synthetisierten Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2][\text{ClO}_4]_2$ ^[1, 156] ($g_{\parallel} = 2.178$, $g_{\perp} = 2.05$, $A_{\parallel} = 180\text{ G}$) gegenüber gestellt, so weisen vergleichbare Werte auf ähnliche Geometrie hin.

6.5 Reaktivität der Cu^{I} -Komplexe gegenüber Disauerstoff

Neben der elektrochemischen Untersuchung der Komplexe **14**, **16**, **17** wurden diese auch einem Reaktionstest gegenüber O_2 unterzogen. In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, dass das Interesse der Untersuchung der elektronenübertragenden Prozesse gilt, doch auch die Reaktionen der Cu^{I} -Zentren mit $^3\text{O}_2$ sollten untersucht werden. Wie im Experimentellen Teil beschrieben, wurden UV/Vis-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die speziell angefertigte doppelwandige Glaszelle wurde mit Dichlormethan befüllt, mit einem Kryostaten auf -70 °C gekühlt und mit O_2 gesättigt. Der zu untersuchende Komplex wurde als Dichlormethan-Lösung injiziert. Für die Komplexe **14**, **16** und **17** wurden keine Reaktionen

mit Disauerstoff bei -70°C beobachtet. Für die Verbindungen **16**, **17** zeigt sich auch bei Raumtemperatur und Anwesenheit von O_2 im UV/Vis-Spektrum keine Veränderung, was von vergleichsweise hoher Stabilität gegenüber Disauerstoff zeugt.

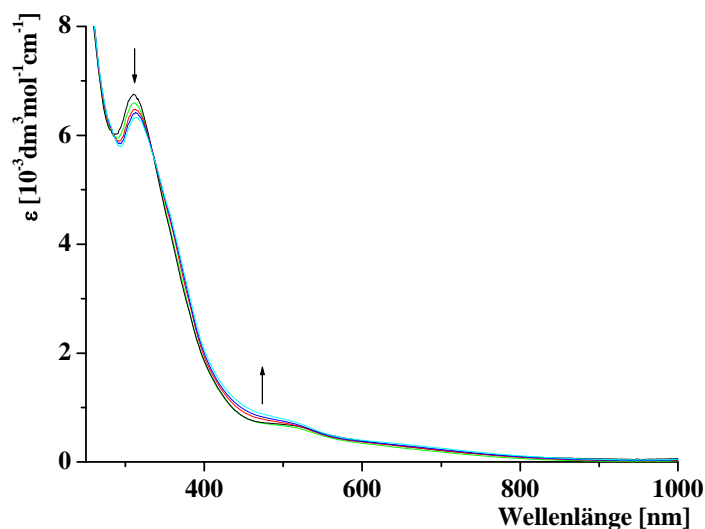


Abbildung 75. Veränderungen des UV/Vis-Spektrums des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ (**14**) in CH_2Cl_2 bei 25°C durch die Reaktion mit Disauerstoff.

Auch Verbindung **14** zeigt erst bei Raumtemperatur im Zeitraum von 30 Minuten eine Reaktion mit Disauerstoff (**Abbildung 75**). Bei 306 nm wurde der Rückgang einer Bande, bei 466 nm ein leichter Anstieg beobachtet. Diese nur leichten Veränderungen im UV/Vis-Spektrum sind auf die Unlöslichkeit des entstandenen Cu^{II} -Abbau-Produkts in Dichlormethan zurückzuführen, wobei ein Ligandenabbau nicht auszuschließen ist.^[47] Eine Analyse des Abbauprodukts wurde nicht durchgeführt.

6.6 Zusammenfassung

Die experimentellen Ergebnisse für die Verbindung $[\text{Cu}(\text{pmtpm})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$ (**14**) zeigen einen *NNS*-Liganden, der im Prinzip als dreizähliger Ligand fungieren kann. Das Cu^{I} -Zentrum wird durch ein Acetonitril in seiner Koordination abgesättigt, wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleitet werden konnte. Der Versuch, das Acetonitril durch den Einsatz des Liganden PPh_3 auszutauschen und somit den Bindungsabstand zwischen Cu^{I} und Schwefel zu untersuchen war nur teilweise erfolgreich. Es war möglich $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pmtpm})(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)$ (**15**)

zu synthetisieren, in dessen Struktur pmtpm als zweizähliger *NN*-Ligand fungiert, Schwefel, koordiniert nicht.

Die ähnlichen Strukturen der Komplexe $[\text{Cu}(\text{pmtpm})_2](\text{BF}_4)$ (**16**) und $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2](\text{ClO}_4)$ (**17**) zeigen verzerrte Vierfachkoordination mit einer *NNNN*-Koordinationsumgebung, in der der Schwefel nicht koordiniert. Die elektrochemischen Untersuchungen der Komplexes **14**, **16** und **17** zeigen jeweils eine wenig gehemmte Oxidation.

Komplex **14** zeigt im Gegensatz zu den Komplexen **16** und **17** Veränderungen im UV/Vis-Spektrum durch Reaktion mit O_2 bei Raumtemperatur, es konnten jedoch bei tiefen Temperaturen keine reaktiven Zwischenstufen beobachtet werden. Dies lässt erkennen, dass in diesem Fall die Verwendung von Thioetherfunktionen der Aktivierung von Disauerstoff nicht zuträglich sind, da diese die Cu^{I} -Spezies stabilisieren,^[47] es wird aber auch deutlich, dass durch die Stabilisierung beider Oxidationsstufen gute Elektronenüberträger vorliegen

7. Cu^I- und Cu^{II}-Komplexe mit imidazolhaltigen Ligandensystemen

7.1 Einleitung

In den Kapiteln 3 und 5 sowie in der Einleitung wurde bereits über das Interesse an der Nachbildung aktiver Zentren von elektronenübertragenden Proteinen und oxygenierenden Enzymen berichtet. Es gibt viele Arbeiten, die sich auf den Einsatz von starken Stickstoffdonorliganden wie Pyridinderivaten oder Imingruppen in Guanidinderivaten^[162-164] konzentrieren.^[165]

Es wurde erkannt, dass die Koordinationsweise der Liganden von entscheidender Wichtigkeit ist, um Elektronentransfer und Sauerstoffkoordination zu erreichen. Zweizählige, dreizählige^[149, 166] und im Speziellen vierzählige Liganden mit drei starken und einem eher schwachen Donor stabilisieren die Cu^I-Koordinationsphäre^[42], die zusätzliche Stelle in der synthetisierten Cu^{II}-Form wird oft von einem Halogenid eingenommen.^[167] Diese Art vierzähliger Liganden wird auch als Scorpionat bezeichnet. Kupfer(I)-Komplexe stickstoffhaltiger Scorpionatliganden wie tmpa (Tris(2-pyridylmethyl)amin) und dessen Derivate zeigen einen reversiblen Elektronenübertrag sowie die Möglichkeit, Disauerstoff zu binden und zu aktivieren.^[25, 26, 31, 44, 168]

Es gibt allerdings in der Literatur wenige Beispiele von *N,S*-haltigen Liganden insbesondere mit Imidazol^[43, 51] statt Pyridin.^[51, 169, 170]

Es wurden hier drei unterschiedliche Liganden entwickelt, denen ein Thioether gemeinsam ist. Der Ligand 2-Ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tia) (**18**) stellt ein flexibles *NN^HS*-System dar, der *NNS*-Ligand *N*-Benzyl-2-ethylthio-*N*(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (btia) (**19**) hat eine, im Vergleich zu Pyridin stärker basische Imidazolfunktion und schirmt durch den Benzylrest eine Seite des Cu-Zentrums ab. Das *NNNS*-Ligandensystem 2-Ethylthio-*N,N*-bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tbia) (**20**), das einer *NNS*-Cu-Umgebung der PHM am ähnlichsten ist, stellt zwei starken Donoren, (Imidazole), das schwache tertiäre N^{Amin} und die Thioetherfunktion zur Verfügung (**Abbildung 76**).

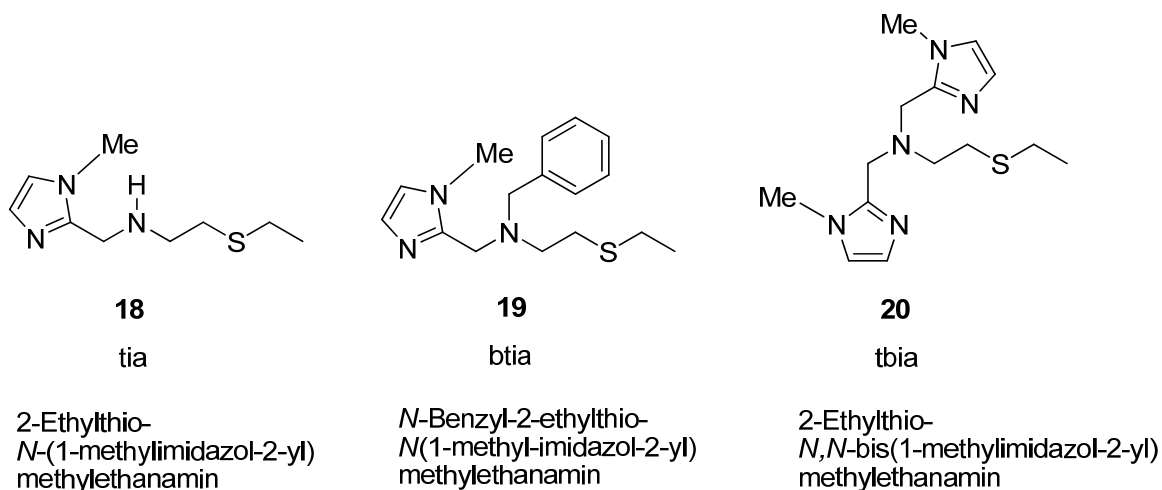


Abbildung 76. Liganden tia (**18**), btia (**19**) und tbia (**20**).

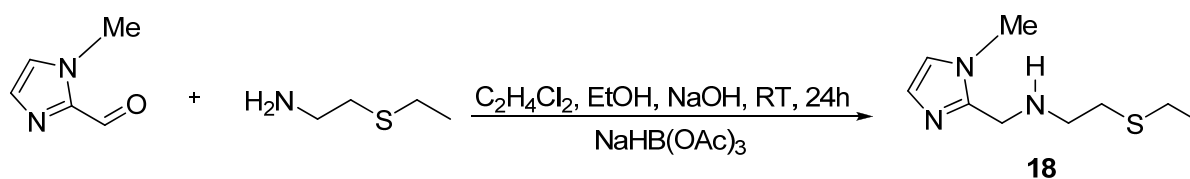
Die Cu^{I} -Komplexe **21**, **23** und **24** dieser neuen Liganden wurden mit ^1H -NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Verbindung **22**, die durch Oxidation an Luft aus Verbindung **21** hervorgeht, wurde mit Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Der Fokus liegt wie in den Kapiteln 3 und 5 auf der elektrochemischen und spektroelektrochemischen Untersuchung der Komplexe. Es stellt sich die Frage, inwiefern es mit einer $(\text{NN}^{\text{H}}\text{S})_2\text{-Cu}$ -Umgebung möglich ist, beide Oxidationsstufen einzunehmen und welchen Einfluß der schwache N^{H} -Donor hat. Außerdem soll hier getestet werden, inwieweit es möglich ist, beide Oxidationsstufen durch einen $\text{NN}^{\text{tert}}\text{S}$ -Liganden oder durch einen $\text{NNN}^{\text{tert}}\text{S}$ -Liganden zu stabilisieren. Die Komplexe **21**, **23** und **24** wurden auf Reaktivität gegenüber Disauerstoff bei tiefen Temperaturen getestet, um diese Ergebnisse mit bekannten gegenüber Sauerstoff reaktiven Komplexen zu vergleichen.

7.2 Synthese

7.2.1 Synthese und Charakterisierung der Liganden tia (**18**), btia (**19**) und tbia (**20**)

Die drei verwendeten Ligandensysteme **18**, **19** und **20** wurden durch eine reduktive Aminierung hergestellt. In diesem literaturbekanntem^[171] Verfahren geht man von dem entsprechenden Amin und Aldehyd unter Zusatz eines Reduktionsmittels aus.



Schema 11. Herstellung des NN^H -S-Liganden 2-Ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tia) (**18**) als Beispiel einer reduktiven Aminierung.

Verbindung **18**, die einerseits als Ligand dient, andererseits aber auch die Vorstufe für die Synthese des Liganden **19** darstellt, wurde aus einer Mischung von 2-(Ethylthio)ethylamin und 1-Methyl-2-imidazol-carboxyaldehyd in einem Lösungsmittelgemisch aus trockenem Ethanol und Dichlorethan hergestellt. Als Base diente Natriumhydroxid, als Reduktionsmittel wurde Natriumtriacetoxyborhydrid zugesetzt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie. Das Produkt **18** wurde als blass-gelbes Öl in einer Ausbeute von 36% erhalten.

Sowohl das ¹H-NMR-Spektrum, die Elementaranalyse mit 53.84% C (ber. 54.23), 8.52% H (ber. 8.60) und 21.06% N (ber. 21.08), und das Massenspektrum, mit einem gefundenen Molekülpeak bei 199.1 g/mol (ber.: 199.1 g/mol), zeigen die Bildung des Liganden **18**. Eine Detektion des N-H-Signals in der ¹H-NMR-Spektroskopie war nicht möglich (**Abbildung 77**, **Tabelle 23**).

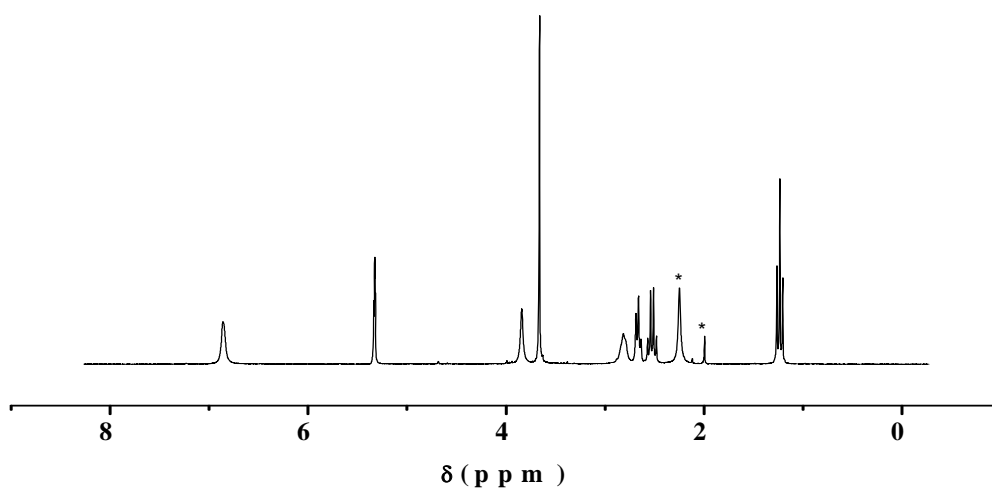
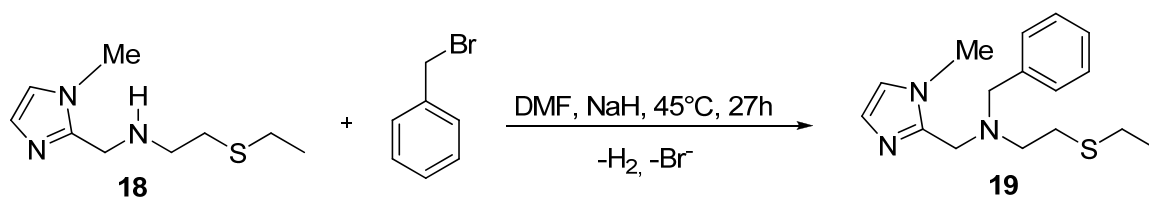


Abbildung 77. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (**18**) gemessen in CD_2Cl_2 (*Signale wurden nicht zugeordnet).

18 wurde als Vorstufe verwendet, um den Liganden btia (**19**) zu synthetisieren (**Schema 12**). Das sekundäre Amin **18** wurde zusammen mit Benzylbromid in Dimethylformamid gelöst und unter Rühren Natriumhydrid zugegeben. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte über eine Kieselgelsäule. Es wurde 22% eines hellgelben analysenreinen Öls der Verbindung **19** erhalten. Die Elementaranalyse, mit 55.29% C (ber. 55.35), 7.76% H (ber. 8.36) und 21.52% N (ber. 21.52), die ^1H -NMR-Spektroskopie (**Abbildung 78**, **Tabelle 23**) sowie der Molekülpeak bei 289.1 g/mol (ber.: 289.1 g/mol) in der Massenspektroskopie zeigen die Bildung der Verbindung **19**.



Schema 12. Herstellung von *N*-Benzyl-2-ethylthio-*N*(1-methyl-imidazol-2-yl)methylethanamin (btia) (**19**).

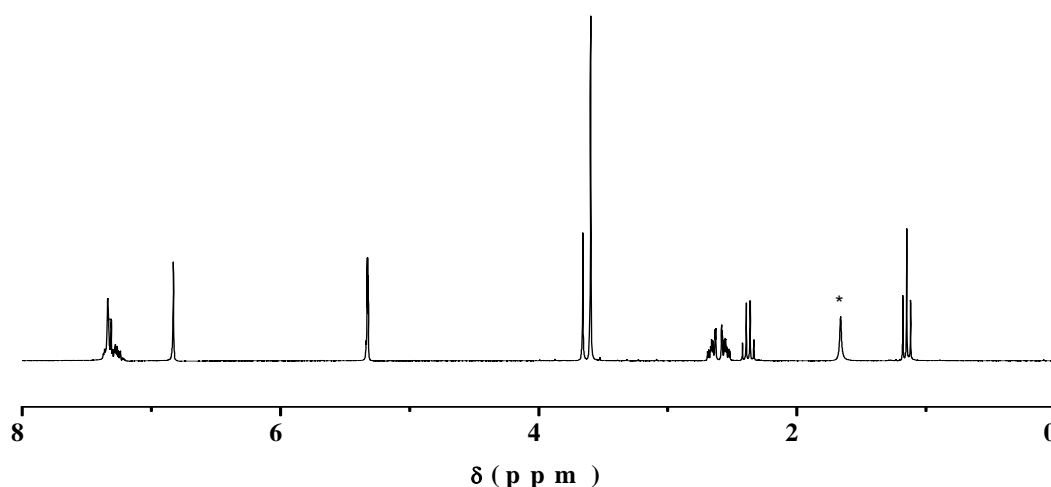
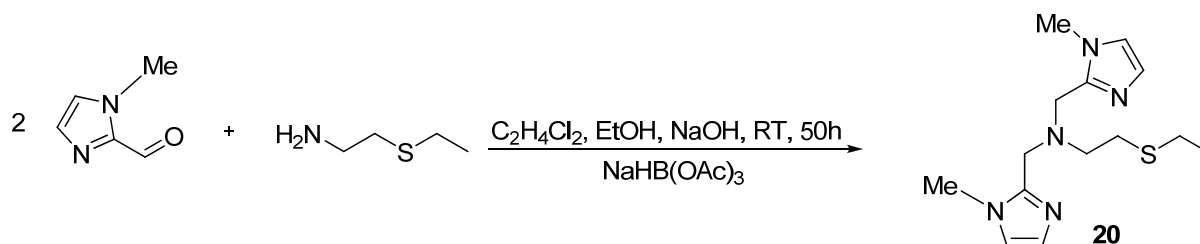


Abbildung 78. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (**19**) gemessen in CD_2Cl_2 ; (* Signal wurde nicht zugeordnet).

Ähnlich wie der Ligand **18** wurde auch das System 2-Ethylthio-*N,N*-bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tbia) (**20**) synthetisiert. Eine Mischung aus 2-(Ethylthio)ethylamin und zwei Äquivalenten 1-Methyl-2-imidazol-carboxyaldehyd wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und Dichlorethan gerührt, als Reduktionsmittel wurde Natriumtriacetoxyborhydrid zugegeben.

Nach mehrmaliger säulenchromatographischer Reinigung über Aluminiumoxid konnte analysenreines farbloses Öl der Verbindung **20** in einer Ausbeute von 12% erhalten werden.

Die Herstellung der Verbindung tbia (**20**) ist in **Schema 13** zu erkennen. Die ^1H -NMR-Spektroskopie (**Abbildung 79**) sowie die Elementaranalyse mit 65.49% C (ber. 66.39), 7.88% H (ber. 8.01) und 14.65% N (ber. 14.52), und die Massenspektroskopie mit einem Molekülpeak bei 397.15 g/mol (ber.: 397.15 g/mol) belegen die Molekülstruktur der Verbindung **20**.



Schema 13. Herstellung des Liganden 2-Ethylthio-*N,N*-bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tbia) (**20**)

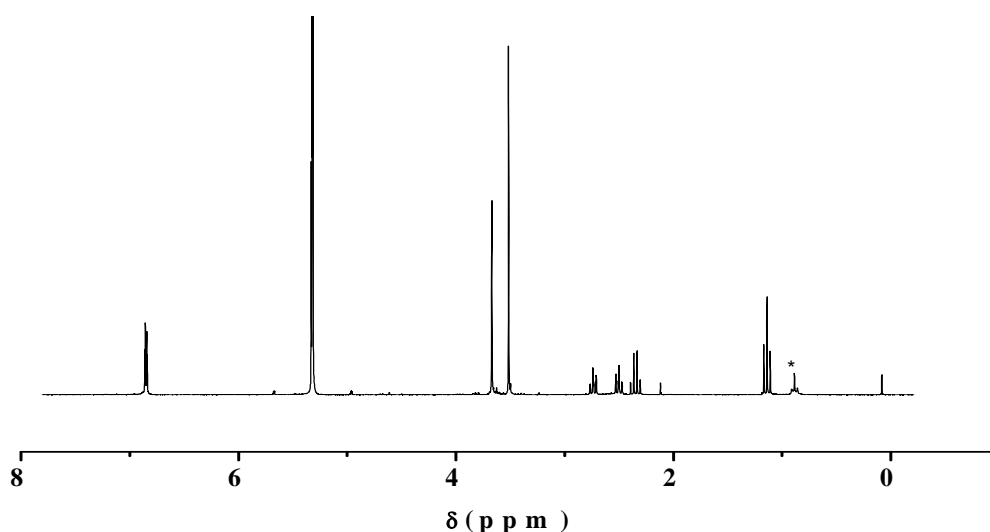
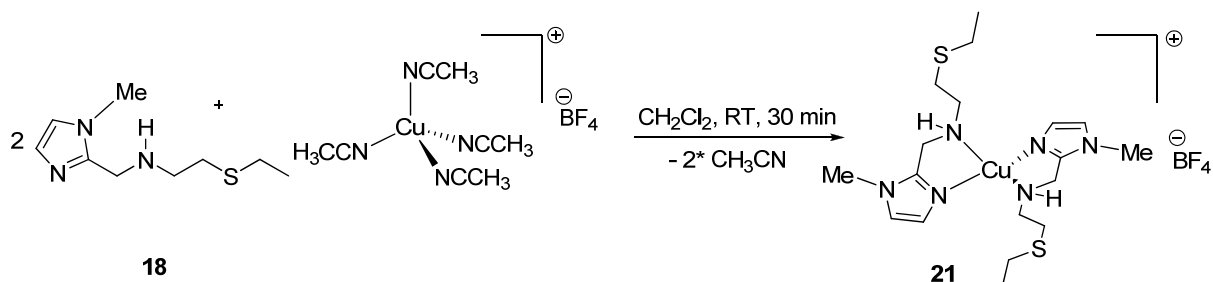


Abbildung 79. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **20** gemessen in CD_2Cl_2 ; (* Signal wurde nicht zugeordnet).

7.2.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (**21**) und $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**)

Die Synthesen der Cu^{I} -Komplexe wurden durchweg in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Im Fall des Komplexes **21** wurden zwei Äquivalente des Liganden tia (**18**) in Dichlormethan gelöst und zu einer Lösung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$ gegeben. Die leicht gelbliche Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Die Reinigung des entstandenen Rohprodukts (**21**) erfolgte durch Übersichten der Dichlormethan-Lösung mit Hexan.



Schema 14. Reaktionsschema zur Synthese des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (**21**).

Die ölige Substanz wurde im Vakuum getrocknet, wodurch pulverförmiger, analysenreiner Feststoff in einer Ausbeute von 97% erhalten wurde. Die Elementaranalyse mit 39.04% C (ber. 39.38), 6.22% H (ber. 6.24) und 14.89% N (ber. 15.31), sowie das ^1H -NMR-Spektrum (**Abbildung 80**, **Tabelle 23**) zeigen die Bildung des Komplexes **21**.

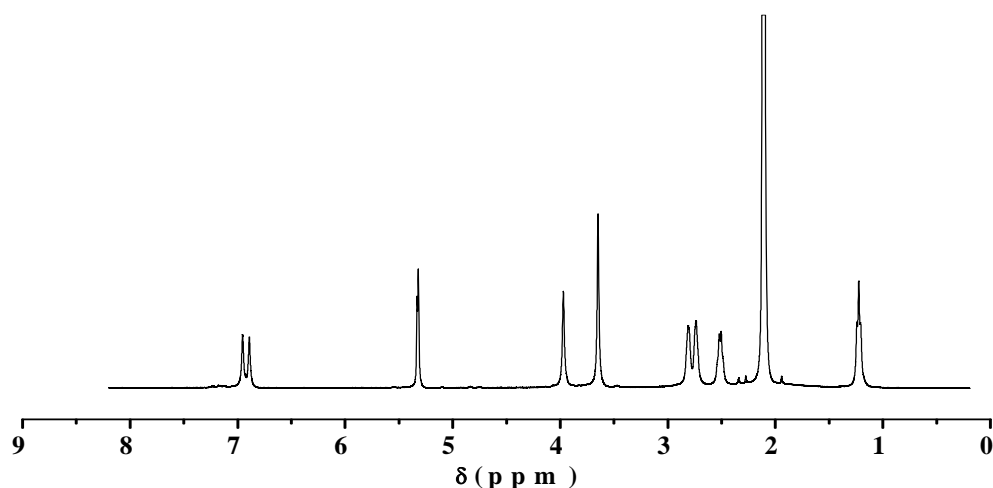


Abbildung 80. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (**21**) aufgenommen in CD_2Cl_2 .

Das Aufspaltungsmuster des Liganden im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums wird durch die Komplexbildung verändert. Der freie Ligand **18** zeigt ein Signal, in der komplexierten Form sind zwei Singulets zu sehen (**Tabelle 23**). Die eine dem sekundären Amin benachbarte CH_2 -Gruppe zeigt eine Tieffeldverschiebung von 0.14 ppm, die zweite benachbarte Gruppe weist eine geringe Verschiebung und ein verändertes Signal auf. Im Fall der dem Thioether benachbarten Gruppen zeigt eine CH_2 -Gruppe der Verbindung **21** eine Tieffeldverschiebung von 0.08 ppm, die andere hingegen keine Verschiebung. Grundsätzlich ist eine S(Thioether)- statt einer N^{H} -Koordination möglich, doch müsste sich ein 8-Ring statt

eines günstigen 5-Rings ausbilden. Wie auch für den freien Liganden konnte in komplexierter Form kein *N-H*-Signal gefunden werden. Die fehlende Aufspaltung mancher Signale ist durch kleine paramagnetische Verunreinigungen, die von Cu^{II} herrühren, zu erklären. Beispiele von Makrocyclen, welche mit den Metallzentren sowohl eine NNN^{H} -, als auch eine NNS -Koordination eingehen können, legen nahe, dass die Koordination eines N^{H} -Donors gegenüber dem Thioether bevorzugt ist.^[172] Die Bindung zum sekundären Amin in Komplex $[\text{Cu}_2\text{L}](\text{BF}_4)_2$ (L = thiophenhaltiger Makrozyklus) erweist sich mit 2.197 (12) Å länger als zu den N^{Imin} -Funktionen (2.030 (13) Å und 2.065 (13) Å), allerdings kürzer als der Abstand zum nicht-bindenden Schwefel mit ca. 3.47 Å.^[172] Dies und die Verschiebungen der dem sekundären Amin benachbarten CH_2 -Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum um 0.14 ppm und 0.04 ppm weisen auf eine $(\text{NNH})_2\text{-Cu}^{\text{I}}$ Umgebung des Komplexes **21** hin.

Das Infrarot-Spektrum (**Abbildung 109**) des Komplexes **21** zeigt *N-H*-Schwingungsbanden im Bereich 3126 cm^{-1} und 3316 cm^{-1} . Die Schwingungsbanden bei 2865 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} und 2866 cm^{-1} von **21** können C-H-Schwingungen zugeordnet werden.^[173-175]

Wird die Substanz **21** in Dichlormethan gelöst der Luft ausgesetzt, so tritt nach etwa 30 Minuten Grünfärbung ein. Nach weiteren 24 Stunden scheiden sich aus der grünen Lösung tiefviolette Kristalle ab, welche mit Hexan gewaschen wurden. Es konnten 29% analysenreines Produkt $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**) mit der passenden Elementaranalyse 33.56% C (ber. 34.00), 5.28% H (ber. 5.39) und 12.89% N (ber. 13.22), erhalten werden. Die Massenspektroskopie zeigt einen Peak bei 460.15 g/mol (ber.: 461.15 g/mol), welcher einem einfach positiv geladenen Fragment $[(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{CuN}_6\text{S}_2)]^+$ zugeordnet werden kann, welches im Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{tia})_2]^{2+}$ ein abstrahiertes H^+ aufweist.

Die Molekülstruktur des Oxidationsprodukts **22** im Kristall ist in **Abbildung 81** zu sehen. Die kristallographischen Daten sind in **Tabelle 30** aufgelistet, die Bindungslängen und Winkel sind in **Tabelle 22** zu sehen. In der Literatur sind Cu^{II} -Komplexsysteme mit N^{H} -Liganden beschrieben, die nicht luftstabil sind, da eine H^+ -Dissoziation stattfindet. Aus Amin- Cu^{II} -Komplexen entstehen Imin- Cu^{I} -Systeme.^[176] Diese H^+ -Abstraktionen im Zusammenspiel mit einer Oxidation durch Sauerstoff findet bei **22** nicht statt, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt. Die Länge der N(1)-C(5)-Bindung von 1.498(5) Å im Komplex **22** lässt sich mit C-N-Aminbindungen aus der Literatur von 1.485(4) Å^[169] vergleichen und ist deutlich länger als eine C=N-Iminbindung von 1.287(9) Å^[177]. Die Cu^{II} -Struktur für **22** gibt somit auch Hinweise auf die zugehörige Cu^{I} -Struktur (**21**) in Bezug auf vorhandene NH-Funktionen, welche in der Infrarotspektroskopie (**Abbildung 109**), nicht aber in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet

wurden.

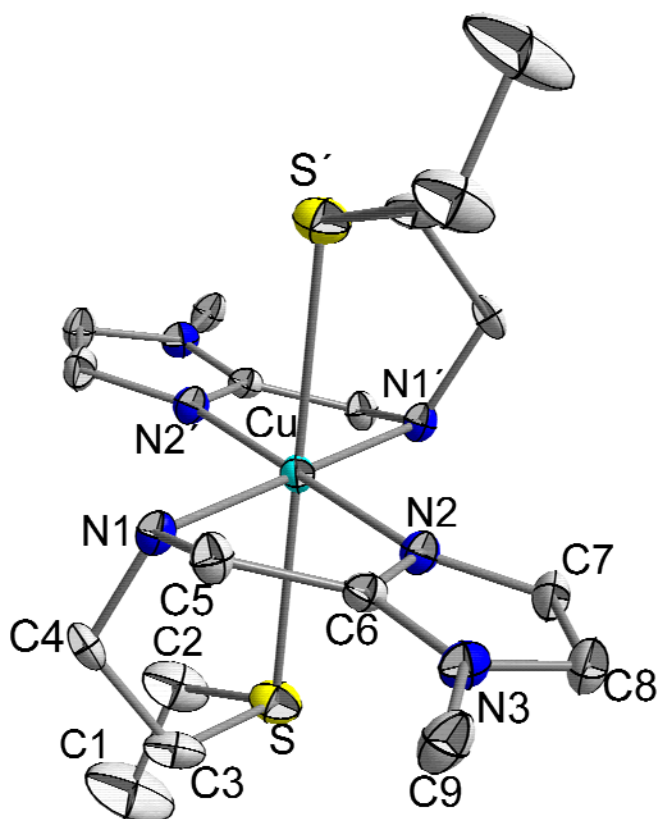


Abbildung 81. Kristallstruktur des Kations $[\text{Cu}(\text{tia})_2]^{2+}$ des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**); die Bezifferung der Imidazolringe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben.

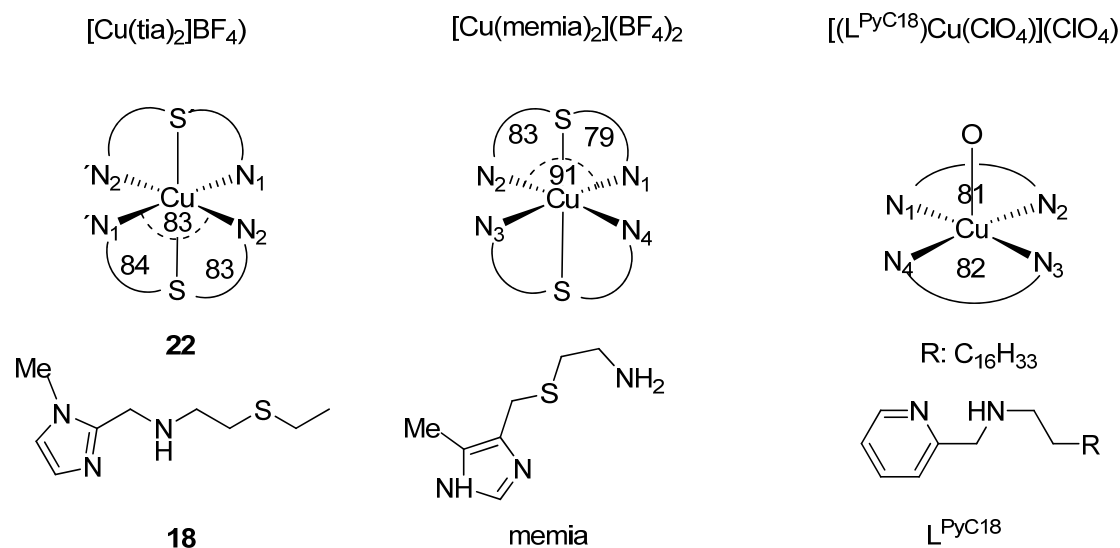


Abbildung 82. Winkel ($^\circ$) des Komplexes **22** im Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{memia})_2]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[178] und $[(\text{L}^{\text{PyC18}})\text{Cu}(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[175].

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) des Komplexes **22** im Vergleich mit $[\text{Cu}(\text{memia})_2]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[178] und $[(\text{L}^{\text{PyC18}})\text{Cu}(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$ ^[175].

	$[\text{Cu}(\text{tia})_2]^{2+}$ (22)	$[\text{Cu}(\text{memia})_2]^{2+}$ ^{[178] a,b,c}		$[(\text{L}^{\text{PyC18}})\text{Cu}(\text{ClO}_4)]^{2+}$ ^{[175] d}
Cu-N(1)	2.053(3)	2.034(3)	Cu-N(1)	2.010(2)
Cu-N(2)	1.979(3)	2.018(3)	Cu-N(2)	2.015(2)
Cu-S	2.804(1)	2.774(2)	Cu-N(3)	2.002(2)
N(1)-C(5)	1.498(5)			
S-Cu-S'	180		Cu-N(4)	2.020(2)
N(1)-Cu-N(1)'	180		N(1)-Cu-N(2)	81.34(8)
N(2)-Cu-N(2)'	180		N(3)-Cu-N(4)	81.70(8)
N(1)-Cu-N(2)	83.1(1)	90.5(2)	N(1)-Cu-N(2)	171.53(9)
S-Cu-N(1)	83.8(1)	79.3(2)	N(3)-Cu-N(4)	170.36(9)
S-Cu-N(2)	84.9(1)	82.8(2)		

^aN(6) = N(1) (N^{Amin}).

^bN(13) = N(2) (N^{Imidazol}).

^cS(9) = S.

^dN(3) = N(1) = N^{Pyridin}, N(4) = N(2) = N^{Amin}.

Im Komplex **22** ist die Cu-N(1)-Bindung mit 2.053(3) Å nur geringfügig länger als die Bindung Cu-N(2) zum Imidazol mit 1.979(3) Å. Werden diese Werte mit der Literatur verglichen, so lässt sich feststellen, dass in dem Komplex $[\text{Cu}(\text{memia})_2](\text{BF}_4)_2$ (memia: 4-(5-Methyl-4-imidazol)-1-amino-3-thiabutanol)^[135] die Bindung zum primären Amin mit 2.034(3) Å geringfügig stärker ist als die Cu-N(1)-Bindung der Verbindung **22** mit 2.053(0) Å. Werden die Bindungslängen der Verbindung $[(\text{L}^{\text{PyC18}})\text{Cu}(\text{ClO}_4)]^{2+}$ (L^{PyC18}: Octadecyl-pyridin-2-ylmethylamin) vom Cu-Zentrum zum sekundären Amin mit im Mittel 2.018(2) Å den Bindungslängen Cu-N^{Pyridin} mit 2.006(2) Å gegenübergestellt, so zeigt sich nur eine geringfügig stärkere Bindung zum Pyridinstickstoff. Im Komplex **22** handelt es sich also nicht um eine Bindung von Cu an eine deprotonierte (Amid)-Gruppe, diese Bindung sollte stärker sein. Die Cu-S-Bindung ist mit 2.804(1) Å als schwache Bindung einzustufen.^[15, 16, 179, 180] Die beiden Thioether-Funktionen nehmen in der Cu^{II}-Form (**22**) die axialen Positionen in einem Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder ein (im Gegensatz zur quadratischen Pyramide bei $[(\text{L}^{\text{PyC18}})\text{Cu}(\text{ClO}_4)]^{2+}$ ^[175]). Werden die Cu-S-Bindungslängen des Komplexes **22** mit 2.804(1) Å dem $[\text{Cu}(\text{memia})_2](\text{BF}_4)_2$ ^[178] mit 2.774(2) Å gegenübergestellt, so zeigt sich ein etwas längerer Cu-S-Abstand für Verbindung **22**.

In allen drei Systemen lassen sich sehr ähnliche Bisswinkel (**Abbildung 82**) beobachten, wobei der Grund dafür in der Ausbildung von Chelat-Fünfringen liegt. Verbindung **22** und

das Komplexion $[\text{Cu}(\text{memia})_2]^{2+}$ zeigen beide oktaedrische Koordinationen am Cu^{II} -Zentrum, was durch zwei dreizählige $\text{NN}^{\text{H}}\text{S}$ -Ligandensysteme begünstigt wird. Die $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ -Struktur weist ein Inversionszentrum sowie eine lineare S-Cu-S-Achse auf.

Das UV/Vis-Spektrum der Cu^{II} -Verbindung **22** weist drei Absorptionsbanden auf. Die schwache Absorption bei 623 nm kann einem $d \rightarrow d$ -Übergang zugeordnet werden. Die Banden bei 242 nm und 273 nm können $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Imidazols zugeordnet werden, die Schulter bei 340 nm hat ihren Ursprung möglicherweise in einen LMCT vom Schwefel zum Cu^{II} -Zentrum.

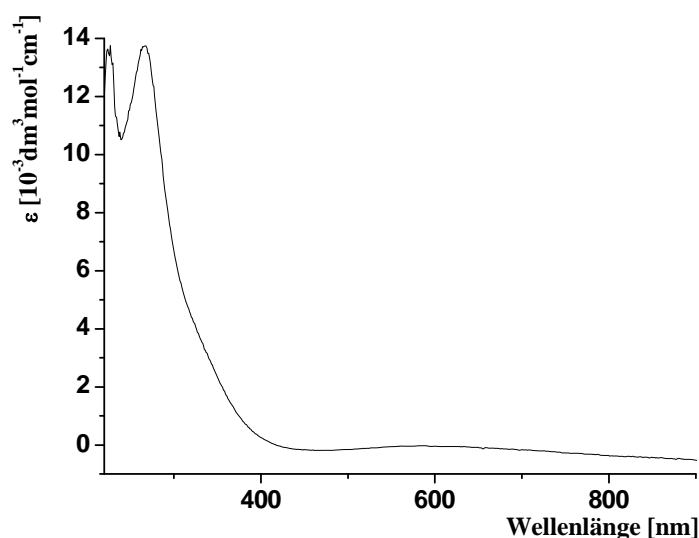


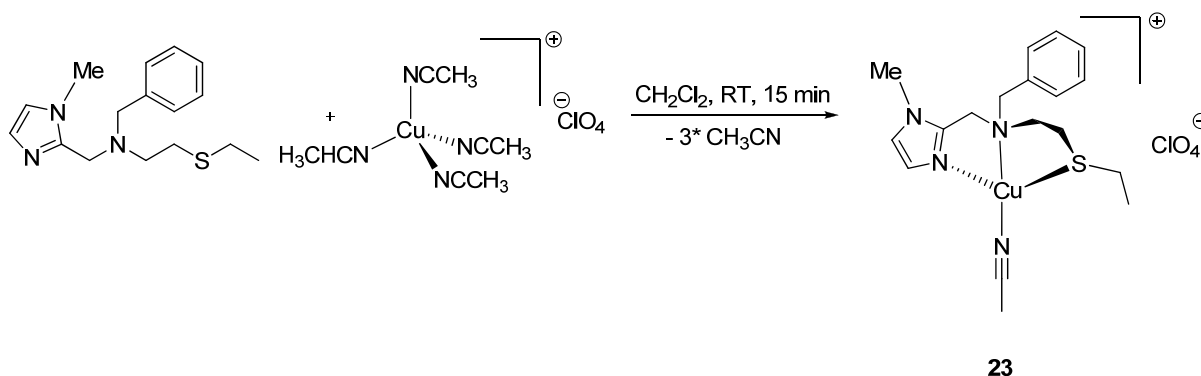
Abbildung 83. UV/Vis-Absorptionsspektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**).

7.2.3 Synthese und Charakterisierung des Komplexes $[\text{Cu}(\text{btia})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ (**23**)

Die Synthese des Komplexes $[\text{Cu}(\text{btia})](\text{ClO}_4)$ (**23**) wurde mit getrockneten sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt (**Schema 15**).

Die Lösung eines Äquivalents $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)$ in Dichlormethan wurde mit der Lösung des Liganden vereinigt, wodurch sich sofort eine blass gelb gefärbte Lösung bildete. Nach Reduzieren der Lösungsmittelmenge und Zugabe von Hexan bildete sich unter Kühlung im Eisbad ein gelber öliges Niederschlag, der im Vakuum zur Trockene eingeengt wurde. Es wurden 84% analysenreines Produkt **23** erhalten, die Elementaranalyse zeigt 41.74% C (ber. 42.02), 5.22% H (ber. 4.83) und 10.99% N (ber. 10.32). In der Massenspektroskopie konnte

das Signal mit 352.09 g/mol (ber.: 352.09 g/mol) dem Komplexfragment $[\text{Cu}(\text{btia})]^+$ zugeordnet werden.



Schema 15. Reaktionsschema zur Synthese der Verbindung $[\text{Cu}(\text{btia})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)$ (**23**).

Das in CD_2Cl_2 aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum (**Abbildung 84, Tabelle 23**) bestätigt den in **Schema 15** gezeigten Strukturvorschlag mit der Koordination eines Acetonitril-Moleküls am Cu^{I} -Zentrum, wie auch durch die Elementaranalyse bestätigt. Die dem Schwefel benachbarten CH_2 -Gruppen sind im Komplex **23** um über 0.1 ppm im Vergleich zum freien Liganden **19** verschoben. Die Signale der NCH_2 - und CH_2N -Gruppen weisen im Komplex Verschiebungen zu tieferem Feld um bis zu 0.3 ppm auf.

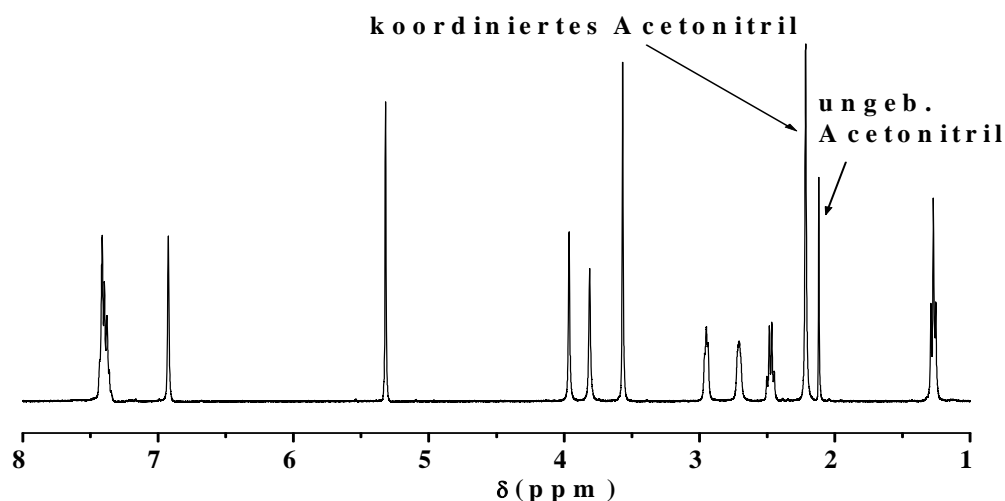
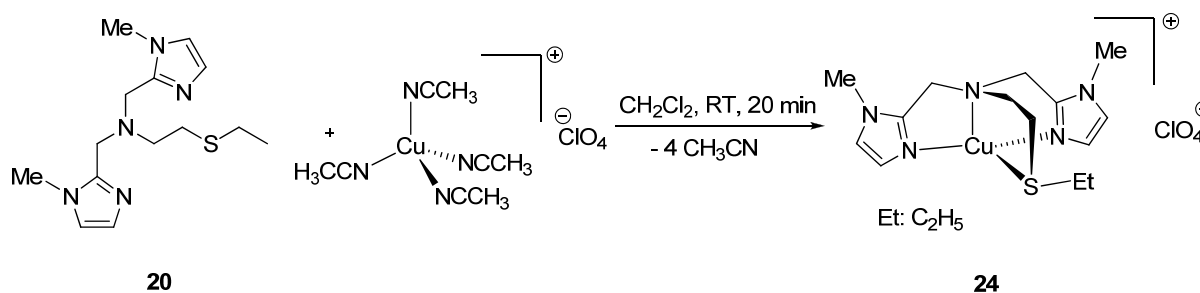


Abbildung 84. ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung [Cu(btia)(CH₃CN)](ClO₄) (**23**) in CD₂Cl₂.

7.2.4 Synthese und Charakterisierung des Komplexes [Cu(tbia)](ClO₄) (**24**)

Der Komplex **24** wurde in getrockneten sauerstofffreien Lösungsmitteln hergestellt. Die Vorstufe Cu(CH₃CN)₄(ClO₄) und der Ligand tbia (**20**) jeweils gelöst in Dichlormethan wurden vereinigt und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (**Schema 16**). Der nach Überschichtung mit Toluol abgesetzte gelbliche Niederschlag wurde verworfen und die Lösung bis zur Trockene eingengt. Es konnte so ein farbloser, analysenreiner Feststoff in einer Ausbeute von 69% erhalten werden. Die Elementaranalyse für **24** weist 36.76% C (ber. 36.84), 4.98% H (ber. 5.08) und 15.13% N (ber. 15.34) auf.

Die Massenspektroskopie zeigt einen Molpeak bei 356.10 g/mol (ber.: 356.10 g/mol), der dem Komplexfragment [Cu(tbia)]⁺ zugeordnet wird.



Schema 16. Reaktionsschema zur Synthese der Verbindung $[\text{Cu}(\text{tbia})](\text{ClO}_4)$ (**24**).

In **Abbildung 85** ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **24** zu sehen (**Tabelle 23**). Die Linienverbreiterung durch geringe Anteile von paramagnetischem Cu^{II} ist zu erkennen, dies verhindert eine bessere Auflösung der Signale.

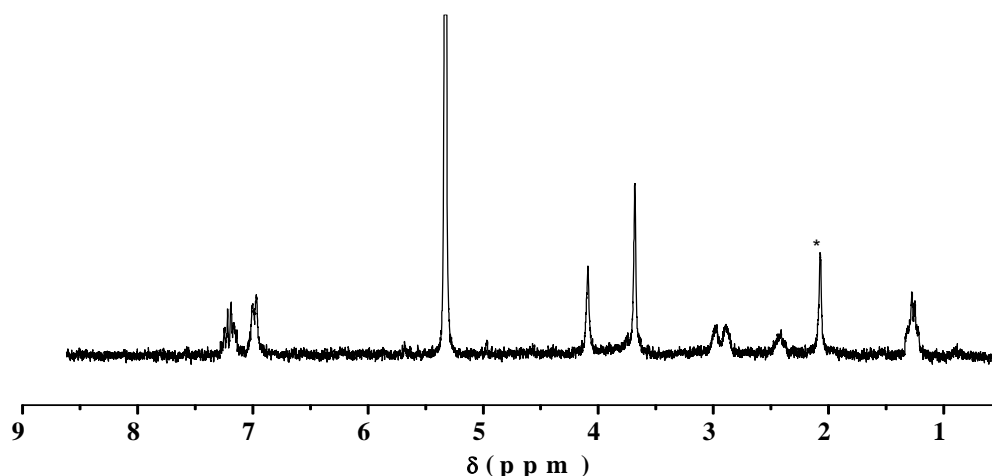


Abbildung 85. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tbia})](\text{ClO}_4)$ (**24**); (* Signal kann freiem Acetonitril bei 2.08 ppm zugeordnet werden).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tbia})](\text{ClO}_4)$ liegen die dem Schwefel benachbarten CH_2 -Gruppen um 0.1 ppm bzw. 0.4 ppm ins Tieffeld verschoben vor, die dem tertiären Stickstoff benachbarten CH_2 -Gruppen zeigen einen Shift von 0.26 ppm bzw. 0.4 ppm. Diese Werte lassen auf eine *NNNS*-Koordination am Cu^{I} -Zentrum schließen und weisen zusammen mit den anderen analytischen Daten auf die in **Schema 16** gezeigte Anordnung hin.

Tabelle 23. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **18**, **19**, **20**, **21**, **23**, und **24** gemessen in CD_2Cl_2 .

	CH_3	SCH_2	CH_2S	NCH_2	NCH_3 CH_2Ph ,	CH_2N	CH	
18	1.21 (3H, t)	2.52 (2H, q)	2.64 (2H, t)	2.79 (2H, t)	3.64 (3H, s)	3.82 (2H, s)	6.83 (2H, d)	
21	1.23 (3H, t)	2.52 (2H, q)	2.71-2.73 (2H, m)	2.77-2.83 (2H, m)	3.64 (3H, s)	3.96 (2H, s)	6.88 (1H, s)	6.94 (1H, s)
19	1.15 (3H, t)	2.37 (2H, q)	2.52-2.58 (2H, m)	2.60-2.69 (2H, m)	3.59 (5H, s)	3.65 (2H, s)	6.83 (2H, s)	7.24-7.36 (5H, m)
23^a	1.27 (3H, t)	2.48 (2H, q)	2.67-2.73 (2H, m)	2.92-2.97 (2H, m)	3.57 (3H, s) 3.81 (2H, s)	3.96 (2H, s)	6.92 (2H, s)	7.33-7.41 (5H, m)
20	1.29 (3H, t)	2.35 (2H, q)	2.49 (2H, t)	2.72 (2H, t)	3.51 (6H, s)	3.67 (4H, s)	6.85 (4H, s)	
24	1.24 (3H, t)	2.41-2.52 (2H, m)	2.86-2.91 (2H, m)	2.95-3.01 (2H, m)	3.66 (6H, s)	4.08 (4H, s)	6.98-7.02 (4H, m)	

^akoordiniertes Acetonitril ist bei 2.11 ppm zu erkennen (**Abbildung 84**).

7.3 Elektrochemie der Komplexe **21**, **22**, **23** und **24**

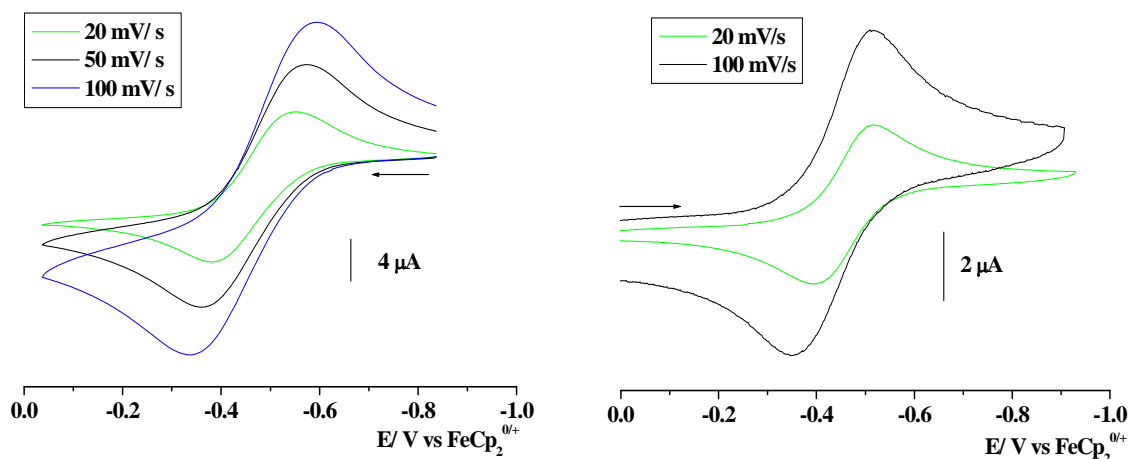


Abbildung 86. Cyclovoltammogramme des Komplexes **21** $[\text{Cu}(\text{tia})_2]\text{BF}_4$ und der Verbindung **22** $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (rechts) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei 25°C .

Die Cyclovoltammetrie des Komplexes **21** deutet auf einen langsamen Wechsel der Koordinationssphäre hin. Der Peakpotentialabstand ist abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und verringert sich von 250 mV (100 mV/s) über 210 mV (50 mV/s) bis zu 150 mV (20 mV/s). Diese Reihe zeigt die kinetische Limitierung der Oxidation. Da das Peakstromverhältnis bei allen Vorschubgeschwindigkeiten nahezu eins ist, kann man einen EC-Prozess ausschließen. Mit einem Halbstufenpotential bei -0.47 V ist die Substanz elektrochemisch leicht zu oxidieren und weist auf hohe Elektronendichte am Cu^{I} -Zentrum, hervorgerufen durch die $(\text{N}^{\text{H}}\text{N})_2$ -Koordination, hin. Vergleicht man dieses Halbstufenpotential mit dem der Cu^{II} -Verbindung **22** mit -0.46 V, so kann davon ausgegangen werden, dass die elektrochemisch erzeugte Cu^{II} -Form der isolierten Verbindung **22** entspricht. Komplex **22** weist aber deutlich geringere Peakpotentialunterschiede von 160 mV (100 mV/s) und 120 mV (20 mV/s) auf (**Abbildung 86**). Dies spricht für eine Ladungs/Solvatations-Situation. Vergleicht man diese Ergebnisse mit der Literatur, so zeigt der $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L1})\text{Cl}]\text{Cl}$ -Komplex (L1 = *N,N'*-Bis[(1-methylimidazol-2-yl)methyl]-1,3-diaminopropan) (**Abbildung 87**) in Acetonitril einen Peakpotentialunterschied von etwa 100 mV (100 mV/s) sowie ein Halbstufenpotential bei ca. -0.17 V (vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$).^[181] Das koordinierende Lösungsmittel CH_3CN schließt einen näheren Vergleich aus, es konnte aber gezeigt werden, dass auch die

im Vergleich zu Imin-N schwächeren sekundären Amin-Donoren Cu^{I} - und Cu^{II} - Komplexe stabilisieren können.

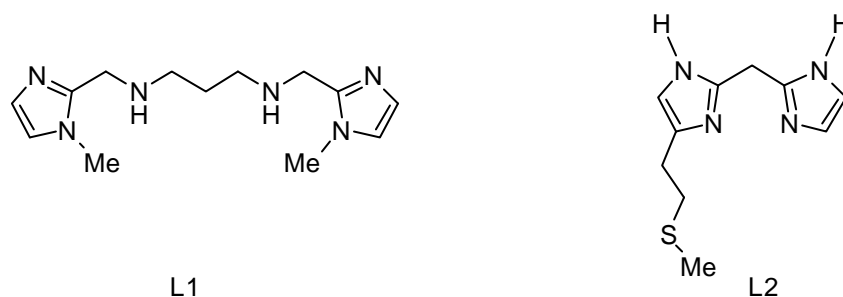


Abbildung 87. $\text{NN}^{\text{H}}\text{N}^{\text{H}}\text{N}$ -Liganden (L1)^[181] und NNS -Ligand (L2)^[182].

Komplex **23** zeigt wie **21** einen gehemmten Elektronentransfer (**Abbildung 88**). Es liegt auch hier ein kinetisch limitiertes System vor. Je langsamer die Vorschubgeschwindigkeit, desto mehr Zeit bleibt für die Veränderung der Koordinationssphäre und desto reversibler wird der Prozess.

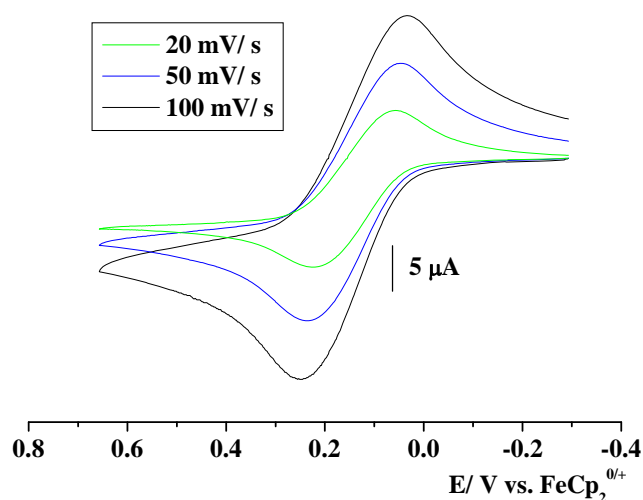


Abbildung 88. Cyclovoltammogramme des Komplexes **23** $[\text{Cu}(\text{btia})]\text{ClO}_4$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M}$ Bu_4NPF_6 bei 25°C .

Der Peakpotentialunterschied von 140 mV gemessen mit 20 mV/s spiegelt folglich einen wenig gehemmten Prozess wider. Das Peakstromverhältnis zeigt einen Wert von eins, woraus geschlossen werden kann, dass kein chemischer Zerfall nach der Oxidation des Komplexes **23** stattfindet. Der Ligand **19** kann Cu^{I} und Cu^{II} stabilisieren, wobei die Anionen ClO_4^- oder PF_6^- die Absättigung der Koordination übernehmen können, sofern kein Acetonitril vorhanden ist.

Der literaturbekannte $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L2})](\text{BF}_4)_2$ -Komplex ($\text{L2} = \text{Imidazol-2-yl(4-((methylthio)ethyl)imidazol-2-yl)methan}$) (**Abbildung 87**) mit einer Ligandensphäre aus zwei Imidazolen und einem Thioether zeigt ein Halbstufenpotential von -0.11 V und einen Peakpotentialunterschied von 200 mV (50 mV/s).^[182]

Der direkte Vergleich gestaltet sich auch hier wegen der Lösungsmiteleinflüsse (CH_3OH) als schwierig.

Komplex **24** weist eine Ligandensphäre wie im Cu_B -Zentrum der PHM mit zwei Histidinen und einem Methionin auf. Der tertiäre Stickstoff des Liganden *tbia* (**20**) könnte die Absättigung der Cu^{I} -Verbindung übernehmen, da der vergleichbare $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L3})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ -Komplex ($\text{L3} = 2\text{-Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-1-(phenylthio)ethan}$)^[167] (**Abbildung 89**) Chlorid an der fünften Koordinationsstelle aufweist.

Die unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten zeigen bei Verbindung **24** wenig Veränderung der Peakpotentialunterschiede, was auf einen geringeren kinetischen Aufwand der Umorientierung hindeutet, wie in **Abbildung 91** gezeigt ist.

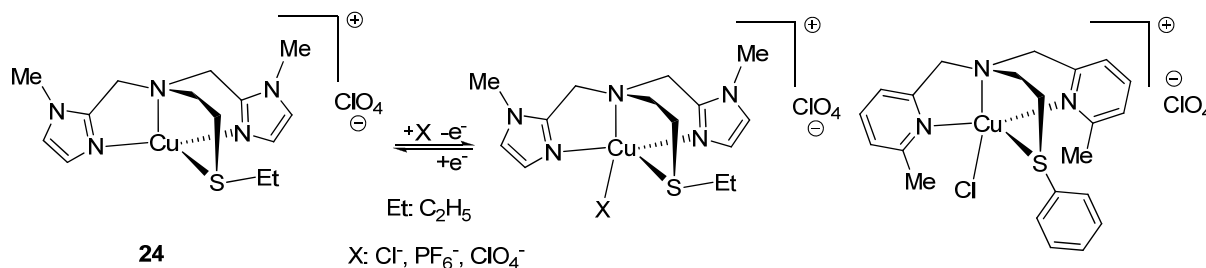


Abbildung 89. Redoxprozess der Verbindung **24** (links); literaturbekannte verwandte Cu^{II} -Struktur (rechts) $[\text{Cu}(\text{L3})\text{Cl}]^+$ (L3 : 2-Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-1-(phenylthio)ethan)^[167].

Das Halbstufenpotential der Cu^{II} -Verbindung $[\text{Cu}(\text{L3})\text{Cl}](\text{ClO}_4)$ mit $E_{\text{pc}} = -0.33 \text{ V}$ (vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$) (100 mV/s) kann auch hier nur als grober Richtwert verwendet werden, da in Acetonitril gemessen wurde.^[167] Wird mit einem in Dichlormethan gemessenen Komplex $[\text{Cu}(\text{L4})](\text{PF}_6)$ ^[51] ($\text{L4} = \text{bit}^{\text{Ph}_2, \text{SMe}, \text{OH}(\text{Me})} = \text{Bis(4,5-diphenyl-2-imidazolyl)thioether}$) verglichen ($E_{\text{pa}} = +0.54 \text{ V}$ vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$), so zeigt sich, dass eine bioinspirierte *NNS*-Koordination an einem Modellkomplex nicht unbedingt eine reversible Elektronenübertragung gewährleistet.

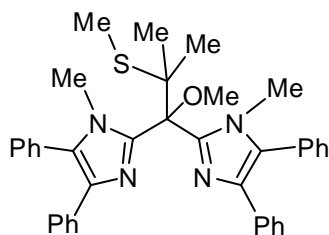


Abbildung 90. NNS-Ligand L4 (= bit^{Ph₂,SMe,OH(Me)}).^[51]

Werden die Halbstufenpotentiale der Komplexe **21**, **23** und **24** verglichen, so zeigt sich eine Zunahme des Redoxpotentials von -0.47 V bis -0.08 V, was eine Abnahme der Elektronendichte in gleicher Reihenfolge bedeutet. Verbindung **21** zeigt mit deutlichem Abstand die elektrochemisch leichteste Oxidation, was durch ein (N^HN)₂-Ligandensystem hervorgerufen wird. Die Verbindungen **23** und **24** unterscheiden sich wenig, **24** weist trotz einer zusätzlichen Imidazol-Gruppe geringere Elektronendichte am Cu^I-Zentrum auf, was durch einen höheren Akzeptoranteil erklärt werden kann.

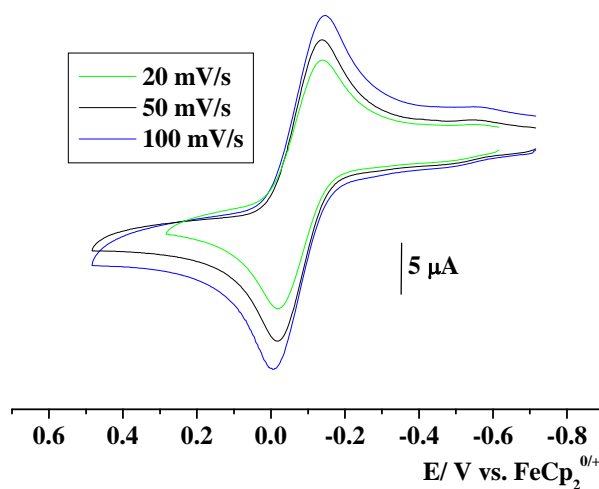


Abbildung 91. Cyclovoltammogramme des Komplexes **24** [Cu(tbia)]ClO₄ in CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C.

Tabelle 24. Oxidations-/ Reduktionspotentiale ([V] vs. $\text{FeCp}_2^{0/+}$) der Komplexe **21**, **22**, **23**, **24** sowie Vergleichswerte aus der Literatur, gemessen in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 bei 25 °C.

Verbindung	$E_{1/2}$		ΔE (100 mV/s)	ΔE (50 mV/s)	ΔE (20 m V/s)	(I_{pa}/ I_{pc})
21	-0.47 ^c	Ox	250	210	150	~ 1.0 ^{a,b,c}
22	-0.46 ^c	Red	160	-	120	~ 1.0 ^{a,b,c}
23	-0.13 ^c	Ox	220	180	140	~ 1.0 ^{a,b,c}
24	-0.08 ^c	Ox	130	120	120	~ 1.0 ^{a,b,c}
$[\text{Cu}(\text{L1})\text{Cl}]^{+}$ ^{[181] d,f}	-0.17	Red	~ 100			
$[\text{Cu}(\text{L2})]^{2+}$ ^{[182] e,g}	-0.11	Red		200		
$[\text{Cu}(\text{L3})(\text{Cl})]^{+}$ ^{[167] d,h}	-0.33	Red				
$[\text{Cu}(\text{L4})](\text{PF}_6)^{+}$ ^{[51] d,i}	E_{pa} : +0.54	Ox	-	-	-	<1

$E_{1/2}$: Halbstufenpotential; ΔE : Peakpotentialunterschied.

^a100 mV/s; ^b50 mV/s; ^c20 mV/s.

^d CH_3CN .

^e CH_3OH .

^f L1: *N,N'*-Bis[(1-methylimidazol-2-yl)methyl]-1,3-diaminopropan.^[181]

^g L2: Imidazol-2-yl(4-((methylthio)ethyl)imidazol-2-yl)methan.^[182]

^h L3: 2-Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-1-(phenylthio)ethan.^[167]

ⁱ L4: Bis(4,5-diphenyl-2-imidazolyl)thioether.^[51]

7.4 Spektroelektrochemie

Die spektroelektrochemischen Messungen zeigen in den Übergängen von $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ anwachsende Absorptionsbanden, die einem LMCT vom Schwefel zum Cu^{II} zugeordnet werden können. Verbindung **[21]**⁺ weist bei 329 nm (sh), und Komplex **[24]**⁺ bei 334 nm (sh) Absorptionsschultern auf. Verbindung **[23]**⁺ zeigt eine stärker anwachsende LMCT Bande bei 336 nm ($\epsilon = 10977 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

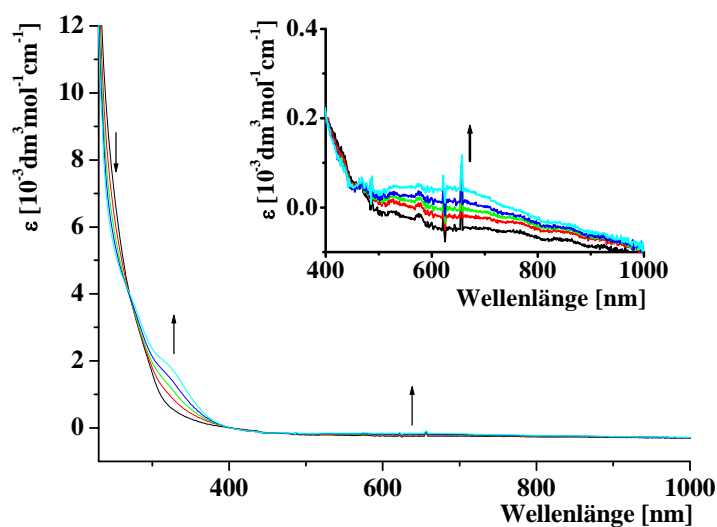


Abbildung 92. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (**21**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die geringe Löslichkeit der Verbindung **22** war für die UV/Vis-spektroelektrochemische Messung mit einer OTTLE-Zelle problematisch, das UV/Vis-Absorptionsspektrum (**Abbildung 93**) zeigt bei 607 nm $d \rightarrow d$ -Übergänge, der Komplex **[21]**⁺ weist vergleichbar bei ca. 624 nm $d \rightarrow d$ -Übergänge auf. Die beiden Verbindungen **[21]**⁺ und **22** besitzen somit annähernd gleiche HOMO-LUMO-Abstände, was auf vergleichbare strukturelle Eigenschaften hinweist. Verbindung **[21]**⁺ zeigt bei 329 nm eine anwachsende LMCT-Bande als Schulter, welche auch in **Abbildung 93** für die Cu^{II} -Form (**22**) als Schulter zu erkennen ist. Es kann somit auch von der Koordination mindestens eines Thioethers in der elektrochemisch generierten Cu^{II} -Form ausgegangen werden, wobei auch eine sechsfach-Koordination am Cu^{II} -Zentrum mit beiden Thioetherarmen, vergleichbar mit Komplex **22**, vorliegen könnte.

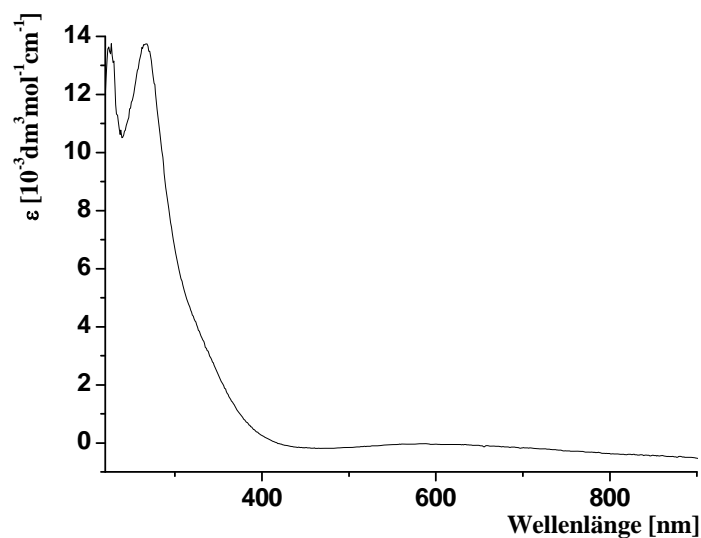


Abbildung 93. UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)_2$ (**22**).

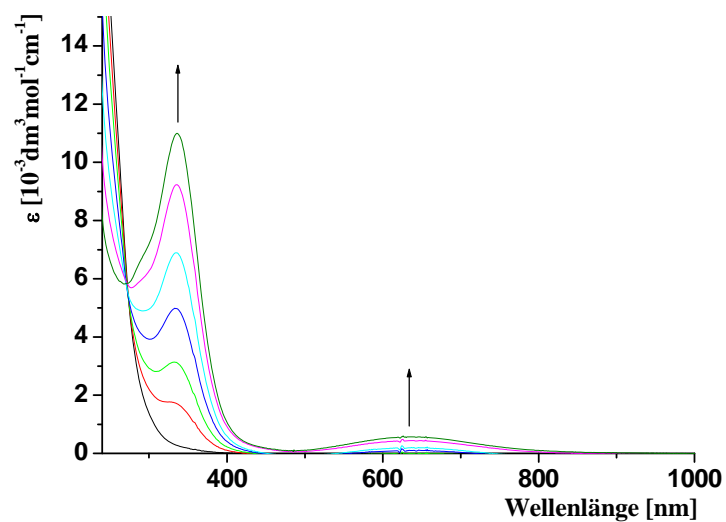


Abbildung 94. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{btia})](\text{ClO}_4)$ (**23**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wird Verbindung **23** elektrochemisch oxidiert, so zeigen sich anwachsende Banden bei 336 nm ($\epsilon = 10977 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 633 nm . Der höherenergetische Übergang könnte einem

LMCT vom Schwefel zum Cu^{II}-Zentrum zugeordnet werden, die Bande bei 633 nm rührt von einem d→ d-Übergang her.^[183, 184] Wird Komplex **24** oxidiert, so wächst bei 284 nm ($\epsilon = 4598 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) eine Absorptionsbande, sowie eine Schulter bei 334 nm, welche vergleichbar mit einer MLCT Bande bei 336 nm ($\epsilon = 10977 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) der Verbindung **[23]⁺** ist.^[184] Vergleicht man die d→ d-Übergänge der Verbindungen **[21]⁺**, **[23]⁺** und **[24]⁺**, so erkennt man die geringste Energieaufnahme bei Verbindung **24** und somit den kleinsten d-d-Abstand.

Dies lässt wiederum auf die Verzerrung der elektrochemisch induzierten Cu^{II}-Form sowie auf den Abstand von HOMO und HOMO⁻¹ schließen. Somit würde Komplex **24** bei der Oxidation eine Koordination zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide ausbilden, Verbindung **[23]⁺** weist einen größeren Abstand zwischen den Orbitalen d_{x²-y²} und d_{z²} auf, was auf geringere Flexibilität der NNS-Koordinationsweise im Vergleich zur NNNS-Koordination in Verbindung **24** hinweist.

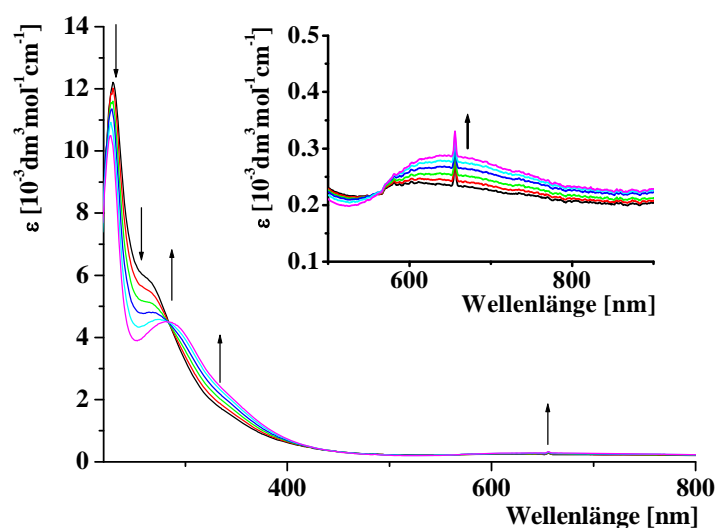


Abbildung 95. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tbia})](\text{ClO}_4)$ (**24**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der kleine Peakpotentialunterschied in der Cyclovoltammetrie lässt für Verbindung **24** auf einen einfachen Koordinationswechsel schließen. Die geringe Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit könnte einen weiteren Hinweis auf einen geringen Koordinationswechsel geben (**Abbildung 89**). Im Einklang mit der Spektroelektrochemie kann davon ausgegangen werden, dass wegen einer stark verzerrten, vom Ligandendesign vorbestimmten, tetraedratischen Cu^I-Form nur eine geringe Umorientierung stattfindet und der

erzeugte Cu^{II}-Komplex **[24]**⁺ durch ein koordinierendes Gegenion abgesättigt wird, wie für einen [Cu^{II}(TMPA)F]⁺-Komplex (TMPA: Tris((2-pyridyl)methyl)amin) und [Cu(L3)Cl]⁺ (L3 = 2-Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)amino-1-(phenylthio)ethan) bekannt ist.^[167, 185]

Den höchstenergetischen Übergang nimmt in dieser Reihe Verbindung **[21]**⁺ ein, dies weist nicht auf eine oktaedrische Umgebung des Cu^{II}-Komplexes wie in Verbindung **22** hin. Es besteht die Möglichkeit einer verzerrt oktaedrischen Struktur, oder einer Cu^{II}-Verbindung mit nur einem koordinierten Thioether. Auch die Cyclovoltammetrie gibt mit unterschiedlichen Peakpotentialunterschieden der Komplexe **21** und **22** Hinweise auf einen Unterschied zwischen der oktaedrischen Struktur des synthetisierten Komplexes **22** und der elektrochemisch generierten Form **[21]**⁺.

Tabelle 25. Daten aus dem UV/Vis-Spektrum von **22** und aus den UV/Vis-spektroelektrochemischen Oxidationen der Komplexe **21**, **23**, **24** in CH₂Cl₂ bei 25°C.

Komplex	λ_{\max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹])		
21	250 (sh)		
[21] ⁺	329 (sh)	-	624 (sh)
22 ^a	266 (13608)		607 (sh)
[23] ⁺	336 (10977)		633 (sh)
24	260 (sh)		
[24] ⁺	284 (4598)	334(sh)	657 (sh)

^a gemessen in CH₃CN.

Um weitere strukturelle Details der *in situ* generierten Cu^{II}-Komplexe **[21]⁺**, **[23]⁺** und **[24]⁺** zu erhalten, wurden die Komplexe **21**, **23** und **24** jeweils in Dichlormethan *in situ* oxidiert, in flüssigem Stickstoff eingefroren und als glasartiger Feststoff im ESR-Spektrometer vermessen.

Das ESR-Spektrum der Verbindung **[21]⁺** in **Abbildung 96** zeigt exemplarisch ein typisches anisotropes, axiales Cu^{II}-Signal mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ($g_{\parallel} = 2.212$, $g_{\perp} = 2.013$) und eine Kopplungskonstanten von 187 G und weist auf einen Spin im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital hin.

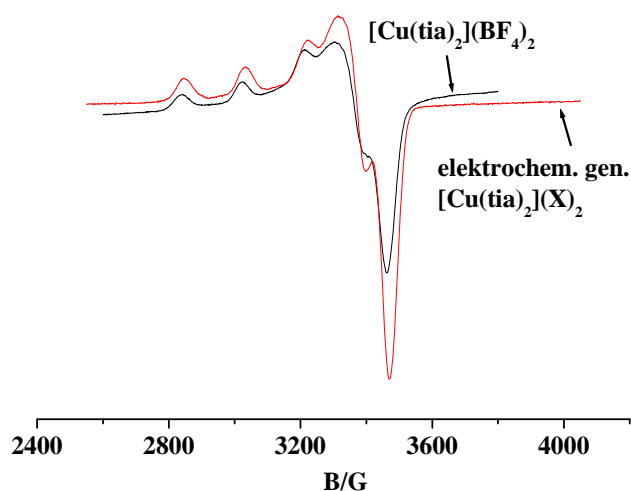


Abbildung 96. X-Band-ESR-Spektrum bei -163 °C der Verbindung **[21]⁺** (rot) generiert durch eine *in situ* elektrochemische Oxidation des Komplexes **21** in einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung im Vergleich mit **22** (schwarz).

Wird dieses Spektrum mit dem der Verbindung **22** (**Abbildung 96**) verglichen, so kann von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden. Neben den ähnlichen UV/Vis-Spektren und den vergleichbaren Halbstufenpotentialen in der Cyclovoltammetrie weisen die ESR-Spektren auf eine ähnliche Koordinationsumgebung der Komplexe **[21]⁺** und **22** hin. Es kann in der elektrochemisch erzeugten Verbindung **[21]⁺** somit auch von einem elongierten Oktaeder mit Sitz des Spins im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ausgegangen werden.

Auch für die Komplexe **[23]⁺** und **[24]⁺** wurden bei -163 °C anisotrope axiale Signale mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ erhalten, vergleichbar mit der literaturbekannten Verbindung $[\text{Cu}(\text{L}2)][\text{BF}_4]_2$ ($\text{L}2 = \text{Imidazol-2-yl}(4\text{-((methylthio)ethyl)imidazol-2-yl)methan})^{[182]}$, die ($g_{\parallel} = 2.23$, $g_{\perp} = 2.06$) zwei Kopplungskonstanten von 178 G (Cu) bzw. 12 G zeigt.

7.5 Reaktivität gegenüber Disauerstoff

Verbindung **21** zeigt in Dichlormethan bei -70°C im UV/Vis-Spektrum unter Anwesenheit von O_2 eine abnehmende Bande bei 229 nm ($\epsilon = 15400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), sowie ein Anwachsen bei 339 nm (sh) (**Abbildung 97**). Die höherenergetische Absorption kann einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden, die anwachsende Bande einem LMCT-Übergang in der Cu^{II} -Form. Wird dieses Spektrum mit der spektroelektrochemischen Messung (**Abbildung 92**) verglichen so lassen sich Unterschiede in der Bandenform erkennen, die anwachsende Bande bei 339 nm ist der des LMCTs in **Abbildung 92** ähnlich. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich auch mit Sauerstoff bei -70°C eine Cu^{II} -Verbindung ohne Sauerstoffaddukt (**Abbildung 97**) ausbildet.

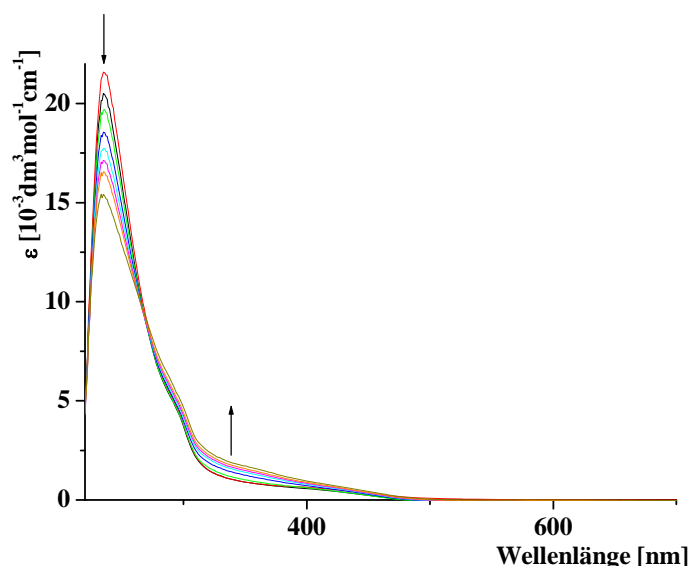


Abbildung 97. Veränderungen des UV/Vis-Spektrums des Komplexes $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ (**21**) in CH_2Cl_2 bei -70°C durch die Reaktion mit Disauerstoff (O_2).

Bei Raumtemperatur findet in Dichlormethan ein erwartungsgemäß schnellerer, unkontrollierter Zersetzungsprozess statt. Eine Analyse der Zerfallsprodukte fand nicht statt. Ein Grund für die nicht beobachtete Koordination von Disauerstoff kann eine zu geringe Elektronendichte am Cu-Zentrum oder die beiden potentiell dreizähligen N^HNS -Liganden

sein. In der Literatur sind Beispiele mit $NN^H N$ -Liganden bekannt^[183, 186, 187], welche Cu^{II} - O_2 -Addukte ausbilden, ein N^H -Donor kann somit genügend Elektronendichte liefern.

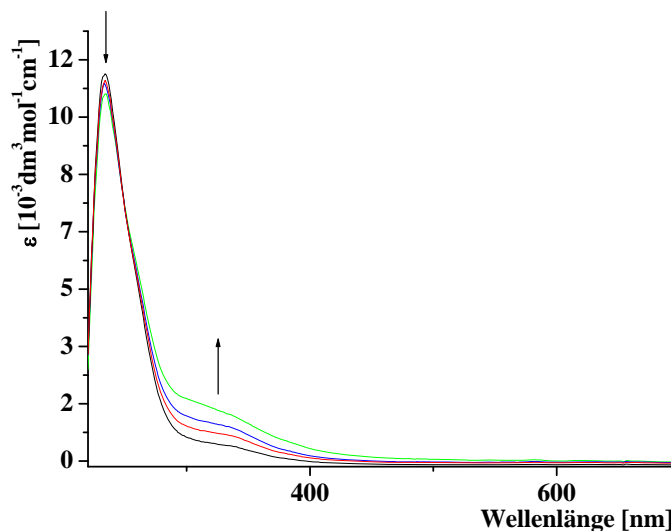


Abbildung 98. Veränderungen des UV/Vis-Spektrums des Komplexes $[\text{Cu}(\text{btia})]\text{ClO}_4$ (**23**) in CH_2Cl_2 bei -70°C durch die Reaktion mit Disauerstoff.

Verbindung **23** zeigt wie Komplex **21** in Dichlormethan bei -70°C Reaktivität gegenüber O_2 , allerdings konnten auch hier keine O_2 -Addukte beobachtet werden. Es wurden ein Rückgang bei 230 nm ($10590 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und ein Wachstum der LMCT-Bande bei 317 nm (sh) detektiert. Auch bei der Spektroelektrochemie sieht man eine anwachsende Bande bei 334 nm, welche auf einen LMCT zurückzuführen ist. Mögliche Ursachen für das Ausbleiben von O_2 -Addukten könnte die Temperatur oder das Lösungsmittel darstellen. Eine weitere Möglichkeit könnte die geringe Elektronendichte durch die eher schwache Koordination eines tertiären Stickstoffs sein.

In **Abbildung 99** lässt sich aus dem UV/Vis-Spektrum der Verbindung **24** erkennen, dass bei Temperaturen von -70°C in Dichlormethan keine Reaktion mit Disauerstoff eintritt und das Spektrum der Cu^{I} -Verbindung **24** erhalten bleibt. Der Ligand **tbia** (**20**) stabilisiert den Komplex und folglich konnten keine Cu-O_2 -Addukte wie bei einem verwandten NNS -System^[51] gefunden werden. Grund dafür kann der Ligand sein, da reaktive Systeme teilweise sensibel auf kleine Veränderungen am Liganden reagieren, aber auch das Lösungsmittel, wie die Temperatur können eine entscheidende Rolle spielen. Das System $[\text{Cu}(\text{bit}^{\text{Ph}_2, \text{SMe}, \text{OH}(\text{Me}))})(\text{PF}_6)]$ ^[51] reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden zu

einem Hydroxid verbrückten Cu^{II}-Komplex. Bei Raumtemperatur tritt für Komplex **24** eine Reaktion mit O₂ innerhalb 30 Minuten ein, die allerdings nicht weiter analysiert wurde.

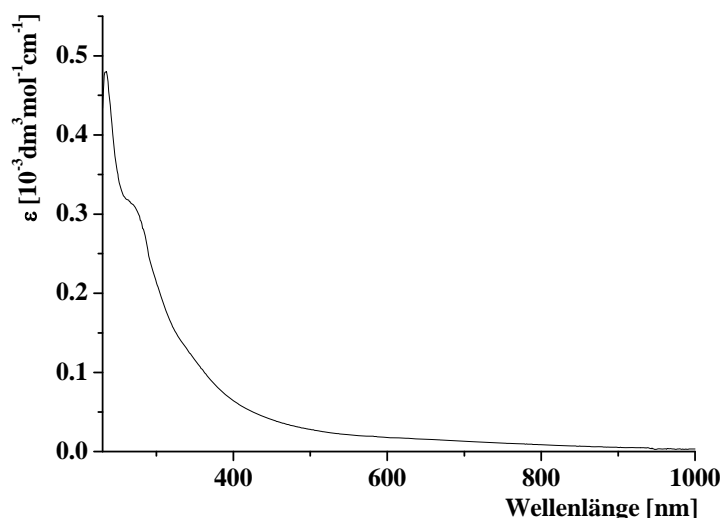


Abbildung 99. UV/Vis-Spektrum des Komplexes [Cu(tbia)]ClO₄ (**24**) in CH₂Cl₂ bei -70°C nach Reaktion mit Disauerstoff.

7.6 Zusammenfassung

Es wurden drei neue Scorpionat-Liganden tia (**18**), btia (**19**) und tbia (**20**) entwickelt, welche die NNS-Umgebung des aktiven Zentrums Cu_B in der Peptidylglycin- α -hydroxylierenden Monooxygenase (PHM) nachahmen sollten.

Die Cu^I-Verbindung Cu(tia)₂(BF₄) (**21**) weist eine (N^HN)₂-Koordination auf. Die Cu^{II}-Form **22**, welche durch den Abbau des Komplexes **21** an Luft entsteht, zeigt als Molekül im Kristall eine quadratisch-bipyramidale Koordination mit beiden Thioetherarmen in der axialen Position. Die Verbindung [Cu(btia)]ClO₄ (**23**) besitzt eine (3+1)-Koordination, wobei der Ligand ein NNS-System aus einem Imidazol, einem tertiären Amin, sowie einem Thioether darstellt. Diese trigonale NNS-Umgebung, wie sie im Cu_B-Zentrum der PHM vorkommt, wird am Cu^I-Zentrum noch von einem Acetonitril ergänzt, wie durch ¹H-NMR-Spektroskopie erkannt wurde.

Das System Cu(tbia)](ClO₄) simuliert die Cu_B-Umgebung noch genauer mit zwei Imidazol Resten und einem Thioether. Die vierte Koordinationsstelle kann in diesem Fall durch das schwache tertiäre Amin des Liganden abgesättigt werden.

In den cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurde erkannt, dass Komplex **21** eine gehemmtere Elektronenübertragung als Verbindung **22** aufweist. Die Halbstufenpotentiale weisen mit -0.47 V für **21** und -0.46 V für **22** auf Entsprechung des elektrochemisch erzeugten $[\mathbf{21}]^+$ und des synthetisierten **22** hin. Da in der Spektroelektrochemie bei der Oxidation von **21** ein LMCT-Übergang vom Schwefel zum Cu^{II} entsteht, kann davon ausgegangen werden, dass $[\mathbf{21}]^+$ in einer verzerrten oktaedrischen Koordination mit zwei koordinierenden Thioethern, oder in einer fünffach Koordination mit nur einem gebundenen Schwefel vorliegt, wie dies für Verbindung **16** (**Abbildung 68**) der Fall ist.

Der Ligand btia (**19**) kann Cu^{I} und Cu^{II} stabilisieren, jedoch liegt hier auch kinetische Limitierung durch den gemessenen vorschubgeschwindigkeitsabhängigen Peakpotentialunterschied vor. Gründe dafür könnten die schwache Koordination des tertiären Amins sowie eines Acetonitrils sein. Die hohen Peakpotentialunterschiede (**Tabelle 24**) weisen auf eine schwierige Umorientierung bei der Oxidation der Verbindung **23** hin. Verbindung $[\mathbf{23}]^+$ zeigt bei den $d \rightarrow d$ -Übergängen mittlere Energieaufnahme, was wiederum von keinem geringen d - d -Abstand zeugt. Dies lässt den Schluß zu, dass eine Koordination vorliegt, die eher einer quadratischen Pyramide gleicht.

Die Cyclovoltammetrie des Komplexes **24** zeigt einen fast ungehemmten Elektronentransfer mit Peakpotentialunterschieden von 120 mV bis 130 mV bei Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s bis 100 mV/s. Dies deutet auf eine geringe, einfache Koordinationsänderung hin. Ein in der Spektroelektrochemie zu erkennender $d \rightarrow d$ -Übergang bei geringerer Energie als für Komplex **23** weist auf eine Koordination hin, die zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide liegt, abgesättigt durch ein Gegenion, wie bei dieser Art von Liganden bereits gefunden wurde.^[167]

Vergleicht man die Halbstufenpotentiale der Verbindungen **21** bis **24**, so erweist sich die Verbindung **21** als elektrochemisch am leichtesten oxidierbar. Im Gegensatz zu den Verbindungen **16** und **17** gibt es in diesem Fall eine Korrelation zwischen dem Halbstufenpotential des elektrochemischen Redoxprozesses und der Oxidation mit Disauerstoff. Die Komplexe **21** und **23** zeigen bei -70°C in Dichlormethan Reaktivitäten gegenüber O_2 , allerdings war eine Detektion von koordiniertem Sauerstoff nicht möglich. Die Verbindungen **23** und **24** stellen aus elektrochemischer Sicht gute Modelle für das aktive Zentrum der PHM dar. Durch Variation von Substituenten an den Liganden **19** und **20** wäre es eventuell möglich die Reaktivität gegenüber Disauerstoff zu erhöhen und somit auch die Cu-O_2 -Addukte bei tiefen Temperaturen zu beobachten.

8. Experimenteller Teil

8.1 UV/Vis-Setup

8.1.1 Einleitung

Die UV/Vis-Spektroskopie eignet sich für die Untersuchung labiler Substanzen mit kurzer Lebensdauer. Des Weiteren kann die UV/Vis-Spektroskopie für Untersuchungen *in situ* eingesetzt werden und hat den Vorteil großer Sensitivität.

Somit ist die UV/Vis-Spektroskopie eine geeignete Methode, die teilweise kurzlebigen, reaktiven und in geringen Mengen generierten Zwischenstufen der Sauerstoffaktivierung *in situ* zu beobachten. Eine weitere Voraussetzung für den Einsatz dieser Methode ist die Möglichkeit der selektiven Zuordnung der beobachteten UV/Vis-Banden für die in **Schema 2** gezeigten unterschiedlichen Zwischenstufen.^[29]

8.1.2 Aufbau und Messbeispiele

Für die angestrebten *in-situ*-Messungen unter Inertgasatmosphäre wurde eine Glaszelle speziell für eine Helma-Tauchsonde entwickelt. Diese Tauchsonde war über ein Glasfaserkabel mit dem UV/Vis-Spektrometer der Firma J&M TIDAS verbunden. Durch eine doppelwandige Bauweise kann über ein isoliertes Schlauchsystem mittels Kryostaten kontrolliert auf bestimmte Temperaturen gekühlt werden. Die Tauchsonde wird über eine Teflondichtung in den Probenraum eingeführt. Dieser Probenraum verfügt über einen Argonanschluß sowie einen weiteren Anschluß, durch welchen Lösungsmittel, Probensubstanz und O₂ zugeführt werden. Eine homogene Lösung kann nur durch starkes Rühren gewährleistet werden (**Abbildung 100**). Um die Störeffekte, welche durch das Rühren entstehen, zu verringern, wurde eine Sonde mit 1 mm Spaltmaß gegenüber der Sonde mit 10 mm Spalt bevorzugt, obwohl diese höhere Konzentrationen verlangt.

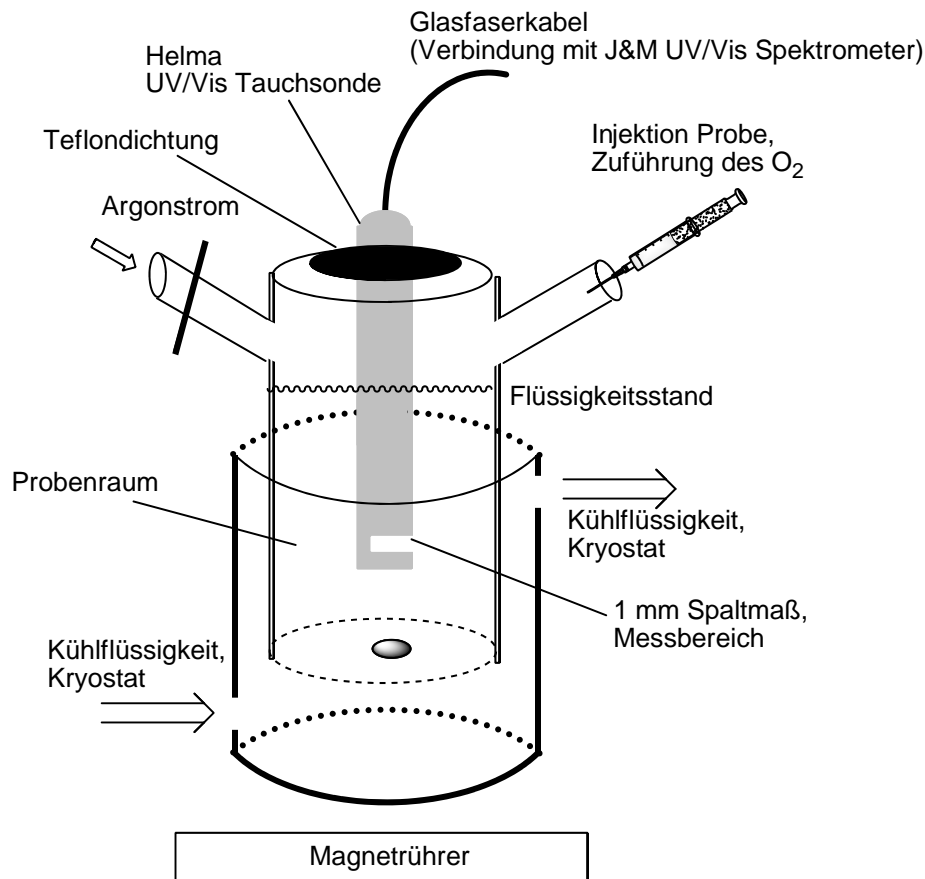


Abbildung 100. Aufbau der temperaturkontrollierten *in-situ*-UV/Vis-Spektroskopie.

Die Zelle wird mit 12 ml des getrockneten Lösungsmittels über ein Septum befüllt und mittels des Kryostaten auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperaturenniedrigung unter Argondruck stattfindet, um ein Einschleppen von Feuchtigkeit zu verhindern. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird über das Septum unter Rühren O_2 (Qualität 4.8) in das gekühlte Lösungsmittel eingebracht. Es ist sinnvoll, O_2 bei tiefen Temperaturen einzubringen, da sich Gase dann besser lösen und sonst Lösungsmittel unkontrolliert verdampft, was eine Messung bei einer festen Konzentration nicht gewährleisten würde. Da es schwierig ist einen Sättigungsgrad festzustellen, sollte das Einleiten des O_2 immer unter einem bestimmten Druck für eine festgelegte Zeit erfolgen. Das Lösungsmittel im Probenraum sollte vor der Injektion der Probe und dem Start der Messung mit O_2 gesättigt werden, da die Zufuhr des O_2 während des Messvorgangs zu störenden Bläschen führt. Es hat sich als günstiges Konzentrationsverhältnis erwiesen, wenn 1 ml einer 10 mM Probenlösung in 12 ml vorgelegte Lösung eingebracht wird.

Um Fehler beim Experiment auszuschließen wurde ein literaturbekanntes Testsystem herangezogen.^[28] Das Ligandensystem *N,N,N',N'*-Tetraethylpropan-1,3-diamin wird in einem

Verhältnis von 1.0/1.0 mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ in Dichlormethan umgesetzt, wobei sich die Lösung sofort gelb färbte. Es handelt sich hierbei um einen instabilen, sehr empfindlichen Cu^{I} -Komplex, der *in situ* als Lösung für die UV/Vis-Messung verwendet wurde (**Abbildung 101**).

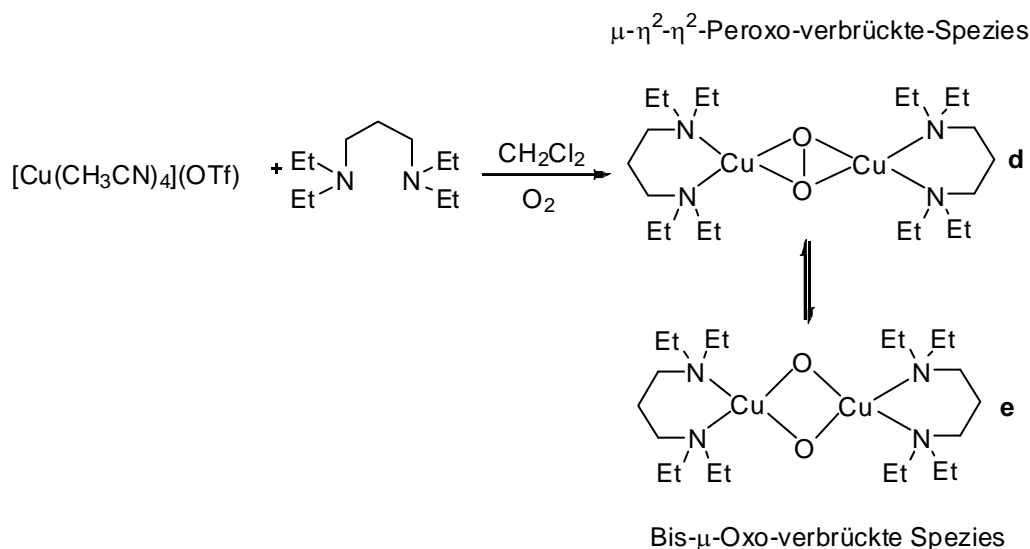


Abbildung 101. Reaktion des $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-}N,N,N',N'\text{-Tetraethylpropan-1,3-diamin-Systems}$ ($[(\text{tepd})_2\text{Cu}_2\text{O}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$) mit $^3\text{O}_2$.

Die Meßzelle wird mit Dichlormethan befüllt (12 ml) und auf $-75\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Nach der Sättigung mit O_2 wird 1 ml der Komplexlösung injiziert, wobei sofort Banden im Bereich von 340 nm und 430 nm anwachsen (**Abbildung 102**). Diese Banden sind laut Literatur^[28] dem Gleichgewicht zwischen einer Bis- μ -Oxo-Form (**e**) und einer Peroxo-verbrückten-Form (**d**) zuzuordnen, welches sehr sensitiv auf Temperaturunterschiede reagiert. Diese Temperaturempfindlichkeit zeigt sich in der verglichen mit der Literatur unterschiedliche Intensitätsverteilung zwischen den beiden Banden.

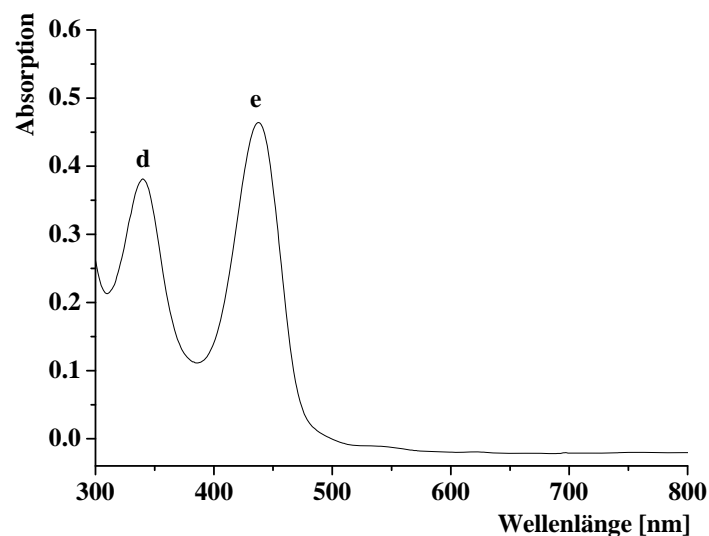


Abbildung 102. UV/Vis-Spektrum von $[(\text{tepd})_2\text{Cu}_2\text{O}_2](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ in Dichlormethan bei -75°C (d: Peroxo-verbrückt; e: Bis- μ -Oxo-verbrückt).

Um einen weiteren Beweis für die Funktionstüchtigkeit des Messaufbaus sowie der Durchführung zu erhalten, wurde ein am Arbeitskreis synthetisiertes $[\text{Co}(\text{tpa})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ -System vermessen.^[188] Cobalt-Sauerstoffverbindungen sind literaturbekannt^[189-191] und eignen sich gut, um diesen Aufbau sowie die Vorgehensweise zu optimieren.

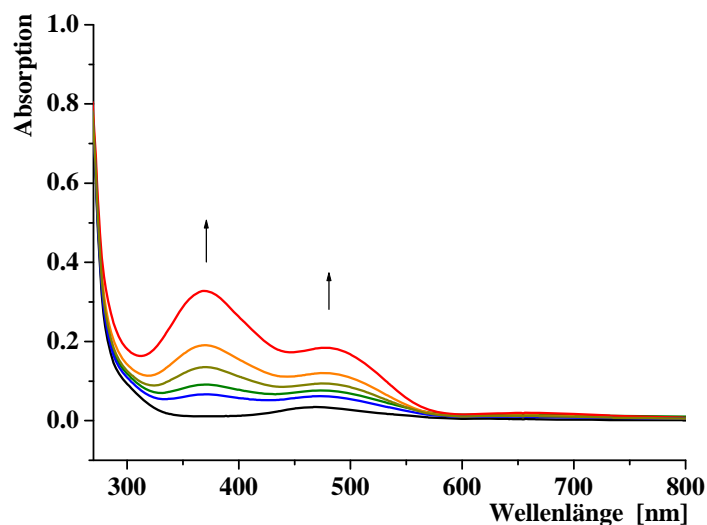


Abbildung 103. Anwachsen der Cobalt-Sauerstoff-Spezies $[(\text{tpa})(\text{CH}_3\text{CN})\text{CoOOC}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{tpa})]^{2+}$ in O_2 -gesättigtem Butyronitril bei -75°C im Zeitbereich von wenigen Sekunden.

Ein $[\text{Co}(\text{tpa})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ -Komplex (tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin) wurde in oben eingeführter Apparatur bei -75°C in Butyronitril vermessen. Die Verbindung zeigt in sauerstofffreiem Butyronitril nur eine schwache Absorptionsbande bei 470 nm. Wird eine Komplex-Butyronitril-Lösung in O_2 -gesättigtes Butyronitril bei -75°C injiziert, entstehen innerhalb weniger Sekunden zwei Banden bei 370 nm und 480 nm, wie in **Abbildung 103** zu erkennen ist. Werden diese anwachsenden Banden mit einem $[(\text{tren})(\text{CN})\text{CoOOC}(\text{CN})(\text{tren})]$ -Komplex aus der Literatur^[192] verglichen, so kann hier von einer $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Peroxodicobalt(III)-Form ausgegangen werden (**Abbildung 104**).

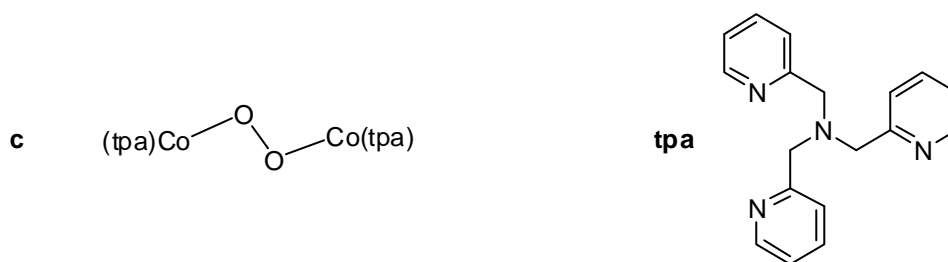


Abbildung 104. Postulierte reaktive $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Peroxidocobalt(III)-Form mit dem Ligandensystem tpa (Tris(2-pyridylmethyl)amin).

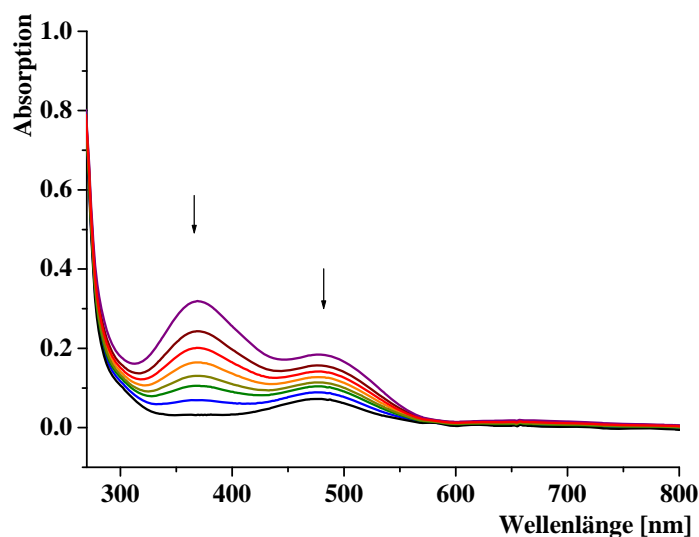


Abbildung 105. Abklingen der Cobalt-O₂-Spezies $[(\text{tpa})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{CoOOC}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{tpa})]^{2+}$ in Butyronitril bei -75°C durch Verdrängen des O₂ durch Argon.

Wird bei konstanter Temperatur Argon in diese O₂-haltige Butyronitrillösung eingebracht, so kann O₂ verdrängt werden. Folglich, wie in **Abbildung 105** zu erkennen ist, geht die Intensität der Cobalt-O₂-Banden bei 370 nm und 480 nm fast vollständig zurück. In Butyronitril lässt sich somit eine reversible Bindung zum Cobalt beobachten. Wird nun wieder O₂ in die Reaktionslösung eingebracht, so wachsen diese beiden Banden wieder an. Es liegt hier ein System vor, das die Zwischenstufen so weit stabilisiert, dass eine Reversibilität zu beobachten ist. Es konnte gezeigt werden, dass der entwickelte Messaufbau die Beobachtung reaktiver Zwischenstufen ermöglicht.

8.2 Geräte und Methoden

Elementaranalysen

C, H, N-Verbrennungsanalysen wurden von Frau Förtsch mit einem Perkin Elmer Analyser 240 durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{31}P - und HSQC-(^1H , ^{13}C) NMR-Experimente wurden an einem Bruker AC250 (250 MHz) sowie an einem Bruker AC400-Spektrometer (400 MHz) von Frau Török und Frau Förtsch durchgeführt.

ESR-Spektroskopie

ESR-Messungen wurden von Dr. Biprajit Sarkar, Dr. Brigitte Schwederski oder Dipl. Chem. Lisa Steudle an einem Bruker Spektrometer ESP300E, ausgestattet mit einem Frequenzzähler 5350B von Hewlett&Packard und einem NMR Gaußmeter ER 035M von Bruker, durchgeführt. Durch Kühlung der Proben mit flüssigem Stickstoff konnten diese als erstarrte Lösungen gemessen werden. Die elektrochemische Erzeugung von paramagnetischen Substanzen wurden *in situ* durch Elektrolyse der Ausgangsverbindung mittels einer Zwei-Elektrodenanordnung (Platin) und Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat erreicht. Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem Programm WINEPR SimFonia der Firma Bruker.

UV/Vis/NIR-Spektroskopie

Absorptionsspektren wurden mit einem J&M TIDAS und einem Shimazu UV 3101PC Spektrometer aufgenommen. Für die Messungen wurden Quarzglasküvetten mit den Durchmessern 10 mm und 1 mm verwendet. Messungen *in situ* wurden mit einer Helma 661.000 Tauchsonde durchgeführt.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Nicolet 6700 FTIR aufgenommen. Feststoffe wurden mittels einer Smart-Orbit-Einheit vermessen.

UV/Vis- und IR-Spektroelektrochemie

UV/Vis/NIR- und IR-spektroelektrochemische Messungen wurden von Dr. Ing. J. Fiedler mit oben aufgeführten UV/Vis und IR Geräten in einer von Dr. M. Krejčík entwickelten **OTTLE** (**O**ptically **T**ransparent **T**hin **L**ayer **E**lectrode)^[138] Zelle durchgeführt. Diese Zelle besteht aus zwei Calciumfluoridfenstern getrennt durch einen Polyethen-Spacer, in welchen die Platinelektroden (Gegenelektrode, Arbeitselektrode) sowie die Referenz (Silberdraht) eingeschmolzen sind.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostaten EG&G PAR 273 mit dem Programm PowerSuite in einer Messzelle unter Argon gemessen. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet, welche aus einer Quasi-Referenz-Elektrode (Silber), einer Gegenelektrode (Platin) und einer Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff, Platin) besteht. Als Standards wurden Decamethylferrocen, oder Ferrocen verwendet, als Leitzsals Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat.

Massenspektroskopie

ESI-Massenspektren wurden von K. Wohlbold und J. Trinkner an mit einem Bruker Daltonics-micrOTOF-Q aufgenommen.

8.3 Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel

Die im Folgenden aufgeführten Synthesen wurden, soweit erforderlich unter Argonatmosphäre mit Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß mit geeigneten Trocknungsmitteln unter Argonatmosphäre getrocknet: Dichlormethan, Acetonitril, Methanol und Ethanol über Calciumhydrid, Toluol und Hexan über elementarem Natrium. Aceton wurde ohne Erhitzen für 1 Woche über CaSO₄ gerührt und dann abdestilliert. Um Lösungsmittel frei von Sauerstoff zu erhalten wurden diese durch mehrmaliges Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff im Vakuum entgast. Für elektrochemische Messungen wurden Dichlormethan (Fluka, B&J Brand) und Acetonitril (Sima-Aldrich) über Calciumhydrid getrocknet. Dimethylformamid (Sigma-Adrich) wurde zur Reinigung am Vakuum fraktioniert kondensiert. Als Leitzsals für ESR- und CV-Messungen sowie für Spektroelektrochemie wurde Tetrabutylammonium-

hexafluorophosphat (Sigma-Aldrich electrochemical grade) verwendet. Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Folgenden Chemikalien waren handelsüblich:

$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, Triphenylphosphan, Propandithiol, Chloressigsäure, *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin, 2-(Ethylthio)ethylamin, 1-Methyl-2-imidazol-carboxaldehyd, Triacetoxyborhydrid, Benzylbromid (Sigma Aldrich), sowie $[\text{Ru}(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$ (ABCR).

Warnung: Obwohl keine Probleme bei der Arbeit mit Perchlorat-Verbindungen aufgetreten sind, muß die potentielle Explosivität trotzdem mit Sorgfalt beachtet werden.

Der Ligand *bmbdh* wurde von Dr. Markus Leboschka, die Systeme *pmtpm*^[1] und *pbtpm* wurden von Prof. J. Manzur bereitgestellt. Der Ligand 1,3-Dimethylumazin (*dml*) wurde von Dr. Atanu Das zur Verfügung gestellt. Die Platin-Vorstufe $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ ^[193] war im Arbeitskreis vorhanden.

8.4 Synthesen

8.4.1 Modifizierte Synthese eines bekannten Liganden

1, 7- Bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptan (*bmdhp*) (2)^[18]

4.74 g (21.13 mmol) 1,7-Bis(2-carboxyl)-2,6-dithiaheptan^[18] wurde in 50 ml 6*N* Salzsäure aufgenommen und 5.68 g (46.03 mmol) *N*-Methyl-*o*-phenylendiamin zugegeben. Diese Lösung wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen wurde 25%ige ammoniakalische Lösung zugegeben bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wurde eine Gemisch aus Dichlormethan/ Ethanol (5:1) verwendet, R_f : 0.9 Ausbeute: 4.82 g (12.15 mmol, 57.2%).

Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$: (gefunden) C, 63.37; H, 6.05; N, 13.89%. (erwartet) C, 63.60; H, 6.10; N, 14.13%.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (250 MHz; CD_2Cl_2): 1.84 (2H, q, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2), 2.59 (4H, t, $^3J = 7.1$ Hz, SCH_2), 3.84 (6H, s, CH_3), 3.99 (4H, s, CH_2S), 7.19 (4H, m, H $^{5,5'}$, $^{6,6'}$), 7.42 (2H, d, $^3J = 7.1$ Hz, H $^{7,7'}$), 7.55 (2H, d, $^3J = 6.8$ Hz H $^{4,4'}$) ppm.

^{13}C -NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (250 MHz; CD_2Cl_2): 24.9 (CH_2S), 27.0 (CH_2), 27.3 (SCH_2), 29.1 (NCH_3), 108.1 (^7CH), 116.3 (^4CH), 121.3 ($^{5,5'},6,6'\text{CH}$) ppm.

m/z , ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{S}_2$), (bmdhpH) $^+$, 397.15 (MH^+), (berechnete Masse: 396.15).

8.4.2 Synthesen neuer Liganden

2-Ethylthio-*N*-(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tia) (18)

0.72 g (18.01 mmol) Natriumhydroxid wurden zu 2-(Ethylthio)ethylamin (1.91 g, 18.19 mmol) in einer Ethanol (8 ml)/Dichlorethan (25 ml)-Mischung gegeben. Zu dieser schwach gelben Lösung wurden 1-Methyl-2-imidazol-carboxaldehyd (2.02 g, 18.36 mmol) sowie 10.72 g (50.59 mmol) Triacetoxyborhydrid gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte durch eine Extraktion mit einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (2/1) und anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel 60) mit Dichlormethan/Ethanol (3/1). R_f : 0.47. Ausbeute: 1.30 g (6.53 mmol, 36.3 %).

Elementaranalyse $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$: (gefunden) C, 53.84; H, 8.52; N, 21.06% (erwartet) C, 54.23; H, 8.60; N, 21.08%.

^1H -NMR δ_{H} (250 MHz; CD_2Cl_2): 1.21 (3H, t, $^3J=7.4$ Hz, CH_3), 2.52 (2H, q, $^3J=7.4$ Hz, SCH_2), 2.64 (2H, t, $^3J=7.7$ Hz, CH_2S), 2.79 (2H, t, $^3J=7.7$ Hz, NCH_2), 3.64 (3H, s, NCH_3), 3.82 (2H, s, CH_2N), 6.83 (2H, d, $^3J=5.2$ Hz, $^{4,5}\text{CH}$) ppm.

^{13}C -NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (250 MHz; CD_2Cl_2): 14.8 (CH_3), 25.8 (SCH_2), 31.3 (CH_2S), 32.6 (NCH_3), 44.8 (CH_2N), 47.4 (NCH_2), 120.3 (^5CH), 126.9 (^4CH) ppm.

m/z , ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$), (tia) $^+$, 199.10 (M^+), (berechnete Masse: 199.11).

N-Benzyl-2-ethylthio-*N,N*-(1-methyl-imidazol-2-yl)methylethanamin (btia) (19)

Das sekundäre Amin 2-Ethylthio-*N*-(1-methyl-imidazol-2-yl)methylethanamin (1.10 g, 5.52 mmol) wurde zusammen mit Benzylbromid (0.94 g, 5.52 mmol) in Dimethylformamid gelöst, anschließend wurde unter Rühren Natriumhydrid (0.16 g, 6.62 mmol) zugegeben und 27 h bei 45°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60) mit dem Eluentengemisch Petrolether/ Ethylacetat (1/1) (R_f : 0.34). Ausbeute: 0.35 g (1.21 mmol, 21.9 %).

Elementaranalyse $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$: (gefunden) C, 65.49; H, 7.88; N, 14.65% (erwartet) C, 66.39; H, 8.01; N, 14.52%.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (250 MHz; CD_2Cl_2): 1.15 (3H, t, $^3J= 7.4$ Hz, CH_3), 2.37 (2H, q, $^3J= 7.4$ Hz, SCH_2), 2.52-2.58 (2H, m, CH_2S), 2.60-2.69 (2H, m, NCH_2), 3.59 (5H, s, CH_2Ph , NCH_3), 3.65 (2H, s, CH_2N), 6.83 (2H, s, $^{4,5}\text{CH}$), 7.24-7.36 (5H, m, CH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (250 MHz; CD_2Cl_2): 14.6 (CH_3), 26.0 (SCH_2), 29.2 (CH_2S), 32.9 (NCH_3), 50.9 (CH_2N), 53.8 (NCH_2), 58.6 (CH_2Ph), 121.6 (^5CH), 126.7 (^4CH) ppm.

m/z , ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$), (tbia) $^+$, 289.1 (M^+), (berechnete Masse: 289.1).

2-Ethylthio-*N*, *N*-bis(1-methylimidazol-2-yl)methylethanamin (tbia) (20)

0.48 g (12.04 mmol) Natriumhydroxid wurden zu 2-(Ethylthio)ethylamin (1.26 g, 12.00 mmol) in einer Ethanol (6 ml) und Dichlorethan (20 ml) Mischung gegeben. Zu dieser schwach gelben Lösung wurden 1-Methyl-2-imidazol-carboxaldehyd (2.68 g, 24.33 mmol) sowie 7.12 g (33.60 mmol) Triacetoxyborhydrid gegeben und 50 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reinigung erfolgte durch eine Extraktion mit einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan (2/1) sowie säulenchromatographisch (Aluminiumoxid) mit dem Eluenten Dichlormethan/Methanol (3/1). (R_f : 0.25). Ausbeute: 0.421 g (1.44 mmol, 12.1 %).

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$: (gefunden) C, 55.29; H, 7.76; N, 21.52%. (erwartet) C, 55.35; H, 8.36; N, 21.52%.

$^1\text{H-NMR}$ δ_{H} (250 MHz; CD_2Cl_2): 1.29 (3H, t, $^3J= 7.4$ Hz, CH_3), 2.35 (2H, q, $^3J= 7.4$ Hz, SCH_2), 2.49 (2H, t, $^3J= 7.3$ Hz, CH_2S), 2.72 (2H, t, $^3J= 7.4$ Hz, NCH_2), 3.51 (6H, s, NCH_3), 3.67 (4H, s, CH_2N), 6.85 (4H, s, $^{4,5}\text{CH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (250 MHz; CD_2Cl_2): 15.4 (CH_3), 26.0 (SCH_2), 28.6 (CH_2S), 32.6 (NCH_3), 49.3 (CH_2N), 53.3 (NCH_2), 121.4 (^5CH), 126.4 (^4CH) ppm.

m/z , ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$), (tbia) $^+$, 293.20 (M^+), (berechnete Masse: 293.20).

8.4.3 Komplexsynthesen

$[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (3)

Eine Suspension des Liganden bmbdh (69 mg, 0.181 mmol) in 10 ml Aceton wurde zu einer Lösung von $\text{Zn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (66 mg, 0.181 mmol) in 15 ml Aceton gegeben. Es wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, durch anschließendes Einengen der Lösung fiel farbloser Feststoff aus. Die überstehende Lösung konnte dekantiert werden und das analysenreine Produkt wurde erhalten. Ausbeute: 128 mg (0.172 mmol, 95.0%).

Elementaranalyse $C_{22}H_{24}F_6N_4O_7S_4Zn$: (gefunden) C, 34.69; H, 3.13; N, 7.33% (erwartet) C, 34.58; H, 3.17; N, 7.33%).

1H -NMR δ_H (400 MHz; Aceton d_6): 3.13 (4H, s, SCH₂), 3.98 (6H, s, CH₃), 4.56 (4H s, CH₂S), 7.43 (4H, q, $^3J = 7.2$ Hz, H^{5,5',6,6'}), 7.68 (2H, d, $^3J = 7.3$ Hz, H^{7,7'}), 8.33 (2H, d, $^3J = 7.5$ Hz, H^{4,4'}) ppm.

{[Zn(μ -bmdhp)(H₂O)(η^1 -SO₃CF₃)₂]₂}(SO₃CF₃)₂* (CH₃)₂CO (4)

Eine Lösung von bmdhp (91 mg, 0.230 mmol) in 3 ml Aceton wurde zu einer Lösung aus Zn(SO₃CF₃)₂ (84 mg, 0.230 mmol) in Aceton gegeben. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt dann das Lösungsmittel eingeeengt, wodurch ein analysenreiner, farbloser Feststoff ausfiel. Ausbeute: 148 mg (0.091 mmol, 81.13%).

Elementaranalyse $C_{49}H_{58}F_{12}N_8O_{15}S_8Zn_2$: (gefunden) C, 37.49; H, 3.24; N, 7.48% (erwartet) C, 36.46; H, 3.62; N, 6.94%).

1H -NMR δ_H (400 MHz; Aceton d_6): 1.99 (2H, m, CH₂), 3.06 (4H, m, SCH₂), 4.11 (6H, s, CH₃), 4.66 (4H, s, SCH₂), 7.35 (2H, t, $^3J = 7.7$ Hz, H^{6,6'}), 7.50 (2H, t, $^3J = 7.8$ Hz, H^{5,5'}), 7.85 (4H, m, H^{4,4',7,7'}) ppm.

[Cu(bmbdh)](ClO₄) (5)

Eine Suspension von bmbdh (198 mg, 0.519 mmol) in 5 ml Dichlormethan wurde zu [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) (169 mg, 0.519 mmol) (15 ml) in Dichlormethan gegeben. Es wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum reduziert, wodurch sich farbloses Produkt absetzte. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der analysenreine Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 257 mg, (0.471 mmol, 90.8%).

Elementaranalyse $C_{20}H_{22}ClCuN_4O_4S_2$: (gefunden) C, 43.58; H, 3.66; N, 10.10% (erwartet) C, 44.03; H, 4.06; N, 10.27%).

1H -NMR δ_H (250 MHz; CD₃CN) 2.89 (4H, s, SCH₂), 3.87 (6H, s, CH₃), 4.14 (s, 4H, SCH₂), 7.42 (4H, m, H^{5,5',6,6'}), 7.64 (2H, d, $^3J = 7.2$ Hz, H^{7,7'}), 7.71 (2H, d, $^3J = 7.7$ Hz, H^{4,4'}) ppm.
m/z, (C₂₀H₂₂N₄S₂Cu), [Cu(bmbdh)]⁺, 445.06 (M⁺), (berechnete Masse : 445.06).

[Cu(bmdhp)](ClO₄) (6)

Eine Lösung von bmdhp (127 mg, 0.321 mmol) in 5 ml Dichlormethan wurde zu einer Lösung aus [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) (95 mg, 0.291 mmol) in 15 ml Dichlormethan geben. Die farblose Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im

Vakuum eingengt, wodurch sich das farblose Produkt analysenrein absetzte. Ausbeute: 133 mg, (0.238 mmol, 81.7%).

Elementaranalyse $C_{21}H_{24}ClCuN_4O_4S_2$: (gefunden) C, 45.01; H, 4.38; N, 9.90% (erwartet) C, 45.07; H, 4.32; N, 10.01%).

1H -NMR δ_H (250 MHz; CD_2Cl_2) 2.15 (2H, q, $^3J=6.6$ Hz, CH_2), 2.89 (4H, t, $^3J=6.5$ Hz, S- CH_2), 3.91 (6H, s, CH_3), 4.14 (4H, s, S- CH_2), 7.31 (2H, t, $^3J=7.1$ Hz, $H^{6,6'}$), 7.41 (2H, t, $^3J=7.2$ Hz, $H^{5,5'}$), 7.51 (2H, d, $^3J=7.9$ Hz, $H^{7,7'}$), 7.61 (2H, d, $^3J=7.9$ Hz, $H^{4,4'}$) ppm.

m/z, ($C_{21}H_{24}N_4S_2Cu$), $[Cu(bmdhp)]^+$, 459.07 (M^+), (berechnete Masse : 459.07).

$[Cu(bmdhp)](O_3SCF_3)$ (7)

Eine Lösung von 189 mg bmdhp (0.476 mmol) in 5 ml Dichlormethan wurde zu $[Cu(CH_3CN)_4](SO_3CF_3)$ (163 mg, 0.433 mmol) gelöst in 20 ml Dichlormethan geben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Übersichten mit 5 ml Toluol konnte das farblose Produkt analysenrein erhalten werden. Ausbeute: 224 mg, (0.379 mmol, 86.8%).

Elementaranalyse $C_{22}H_{24}CuF_3N_4O_3S_3$: (gefunden) C, 42.76; H, 3.79; N, 8.70% (erwartet) C, 43.38; H, 3.97; N, 9.20%).

m/z, ($C_{21}H_{24}N_4S_2Cu$), $[Cu(bmdhp)]^+$, 459.07 (M^+), (berechnete Masse : 459.07).

$[Ru(bmdhp)Cl(DMSO)]Cl$ (8)

312 mg (0.644 mmol) $Ru(DMSO)_4Cl_2$ und 294 mg (1.288 mmol) pmtpm wurden in Ethanol gelöst und 95 h bei 78°C unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Die Reinigung erfolgte im ersten Schritt durch Extraktion aus dem Rückstand mit Ethanol und anschließender chromatographischer (Aluminiumoxid) Reinigung des Extraktes mit dem Eluenten Dichlormethan/ Ethanol 2/1. R_f : 0.4. Ausbeute: 269 mg (0.416 mmol, 64.6%).

Elementaranalyse $C_{23}H_{30}Cl_2N_4ORuS_3 \cdot DMSO$: (gefunden) C, 41.44; H, 5.10; N, 7.73% (erwartet) C, 41.43; H, 5.01 N, 7.73%.

1H -NMR δ_H (250 MHz; MeOD) 1.63 (2H, m, CH_2), 2.29-2.47 (4H, m, S CH_2), 2.49 (3H, s, CH_3), 3.46 (3H, s, CH_3), 3.54 (3H, s, N CH_3), 3.57 (3H, s, N CH_3), 4.29 (1H, d, CH_2S , $^2J=14.9$ Hz), 4.45 (1H, d, CH_2S , $^2J=17.6$ Hz), 4.55 (1H, d, CH_2S , $^2J=14.9$ Hz), 4.65 (1H, d, CH_2S , $^2J=17.6$ Hz), 5.91 (1H, d, $^3J=8.4$ Hz, CH), 6.67 (1H, t, $^3J=8.3$ Hz, CH) 7.22 (1H, t, $^3J=8.2$ Hz, CH), 7.36 (1H, t, $^3J=8.3$ Hz, CH) 7.54 (2H, t, $^3J=7.6$ Hz, CH), 7.80 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz, CH), 8.73 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz, CH) ppm.

^{13}C -NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (250 MHz; MeOD): 27.6 (CH_2), 29.4 (NCH_3), 29.8 (NCH_3), 30.2 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 108.9 (CH), 109.4 (CH), 114.7 (CH), 118.2 (CH), 120.9 (CH), 121.6 (CH), 122.7 (CH), 123.9 (CH) ppm.

m/z , ($\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClN}_4\text{ORuS}_3$), $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{DMSO})\text{Cl}]^+$, 611.03 (M^+), (berechnete Masse: 611,03).

[Ru(bmdhp)(dml)](ClO₄)₂ (10)

197 mg (0.306 mmol) der Vorstufe $[\text{Ru}(\text{bmdhp})\text{Cl}(\text{DMSO})]\text{Cl}$ wurden in 30 ml Ethanol gelöst und 95 mg AgClO_4 (0.458 mmol), gelöst in 3 ml destilliertem Wasser, zugegeben. Es wurde 20 min bei 60°C gerührt, dann der farblose AgCl Niederschlag abfiltriert und 59 mg (0.306 mmol) 1,3-Dimethylumazin (dml), gelöst in 6 ml Ethanol, zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung 50 h unter Rückfluss erhitzt wurde, hatte sich ein dunkelvioletter Niederschlag abgesetzt. Zur Reinigung wurde der Feststoff abfiltriert und in wenig Acetonitril gelöst. Aus dieser Lösung hat sich nochmals Silbersalz als weißer Feststoff abgesetzt. Die überstehende Lösung wurde vom Niederschlag abgetrennt und am Vakuum zur Trockne eingengt. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgte auf neutralem Aluminiumoxid mit Acetonitril, wodurch ein tiefvioletter Feststoff erhalten wurde. R_f : 0.9 Ausbeute: 46 mg, (0.052 mmol, 16.9%).

Elementaranalyse $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_{10}\text{RuS}_2$: (gefunden) C, 39.28; H, 3.78; N, 12.95% (erwartet) C, 39.19; H, 3.63 N, 12.61%.

^1H -NMR δ_{H} (250 MHz; CD_3CN) 1.69 (2H, m, CH_2), 2.21-2.43 (4H, m, SCH_2), 3.86(3H, s, NCH_3), 3.88 (3H, s, NCH_3), 3.92 (3H, s, NCH_3), 3.99 (3H, s, NCH_3), 4.19 (1H, d, CH_2S , $^2J=18.6$ Hz), 4.53 (1H, d, CH_2S , $^2J=16.1$ Hz), 4.71* (2H, d, CH_2S , $^2J=16.1$ Hz; 18.6 hz), 7.03 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz, CH), 7.19 (1H, t, $^3J=8.2$ Hz, CH), 7.30-7.43 (2H, m, CH), 7.48-7.60 (4H, m, CH), 8.87 (1H, d, $^3J=3.10$ Hz, CH), 9.29 (1H, d, $^3J=3.05$ Hz, CH) ppm.

* zwei Signale überlagern

^{13}C -NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (250 MHz; CD_3CN): 28.6 (NCH_3), 28.9 (NCH_3), 29.1 (CH_2), 31.8 (NCH_3), 32.3 (NCH_3), 34.2 (SCH_2), 35.8 (CH_2S), 110.8 (CH), 115.7 (CH), 122.4 (CH), 123.5 (CH), 143.1 (CH), 151.6 (CH) ppm.

m/z , ($\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2\text{RuS}_2$), $[\text{Ru}(\text{bmdhp})(\text{DML})]^{2+}$, 345.06 (M^+), (berechnete Masse: 345.06).

[Pt(bmdhp)Cl₂] (11)

Die Vorstufe Pt(DMSO)₂Cl₂ (91 mg, 0.217 mmol) wurde in 6 ml Dichlormethan gelöst, zu 86 mg (0.217 mmol) bmdhp gegeben und für 3 h bei 40 °C erhitzt, wobei sich gelber Feststoff absetzte. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der Feststoff zur Reinigung fünfmal mit je 3 ml Dichlormethan gewaschen, und schließlich analysenreines, schwach gelbes Produkt erhalten. Ausbeute: 164 mg, (0.247 mmol, 91%).

Elementaranalyse C₂₁H₂₄Cl₂N₄PtS₂: (gefunden) C, 37.46; H, 3.76; N, 8.07% (erwartet) C, 38.07; H, 3.65; N, 8.46%.

¹H-NMR, δ_H(250 MHz): 1.75-1.82 (2H, m, CH₂), 3.05-3.20 (4H, m, S-CH₂), 4.09 (6H, s, CH₃), 4.88 (4H, s, CH₂-S), 7.45-7.57 (4H, m, H^{6, 6', 5, 5'}), 7.74 (2H, d, ³J = 7.6 Hz, H^{7, 7'}) 8.76 (2H, d, ³J = 7.9 Hz, H^{4, 4'}).

¹³C-NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ¹H-, ¹³C-HSQC Messung) δ_C(250 MHz; DMF d₇): 25.7 (CH₂), 26.5 (CH₂-S), 30.5 (S-CH₂), 34.6 (NCH₃), 116.8 (⁷CH), 126.1 (⁴CH), 127.2 (⁵CH), 128.5 (⁶CH).

m/z, (C₂₁H₂₄ClN₄PtS₂), [Pt(bmdhp)Cl]⁺, 626.08 (M⁺), (berechnete Masse: 626.08).

[Cu(pmtpm)(CH₃CN)](ClO₄) (14)

95 mg (0.397 mmol) pmtpm wurden in 3 ml Dichlormethan gelöst und zu 130 mg [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) (0.397 mmol), gelöst in 15 ml Dichlormethan gegeben. Die Lösung färbte sich sofort rot und wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Einengen des Lösungsmittels fiel ein brauner Feststoff aus, der mehrmals mit Toluol gewaschen wurde, um analysenreines Produkt zu erhalten. Ausbeute: 144 mg, 84.2%.

Elementaranalyse C₁₅H₁₅ClCuN₃O₄S: (gefunden) C, 41.94; H, 3.64; N, 9.42% (erwartet) C, 41.67; H, 3.50; N, 9.72%);

¹H-NMR δ_H(400 MHz; CD₂Cl₂) 2.19 (3H, s, CH₃CN), 2.63 (3H, s, CH₃), 7.48 (3H, s, HPh, HC=N), 7.60-7.68 (2H, m, HPh), 8.03-8.10 (2H, m, HPy), 8.74 (1H, s, HPy), 8.83 (1H, s, HPy) ppm.

¹³C-NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ¹H-, ¹³C-HSQC Messung) δ_C(250 MHz; CD₂Cl₂): 20.3 (CH₃), 120.3 (CPh), 129.5 (CPh), 130.7 (CPy), 132.7 (CPy), 136.5 (CPy), 143.0 (CPh), 171.5 (C=N) ppm.

m/z, (C₁₃H₁₂CuN₂S) [Cu(pmtpm)]⁺, 291.00 (M⁺), (berechnete Masse 291.00).

[Cu(pmtpm)(PPh₃)₂](ClO₄) (15)

Zu einer gelben Lösung von pmtpm (42 mg, 0.182 mmol) in 2.5 ml Dichlormethan wurden 140 mg (0.182 mmol) [Cu(CH₃CN)₂(PPh₃)₂](ClO₄) gelöst in 8 ml Dichlormethan gegeben. Die Lösung färbte sich sofort orange. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung eingeeengt und mit wenig Hexan versetzt, wodurch ein brauner Feststoff ausfiel, der abfiltriert und verworfen wurde. Das orange Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, fünfmal mit je 3 ml Hexan gewaschen und schließlich in Dichlormethan bei -10 °C kristallisiert. Ausbeute: 33 mg, (0.033 mmol, 18.1%).

Elementaranalyse C₄₉H₄₂ClCuN₂O₄P₂S: (gefunden) C, 63.12; H, 4.52; N, 3.01% (erwartet) C, 64.26; H, 4.62; N, 3.06%.

¹H-NMR δ_H(250 MHz; CD₂Cl₂) 1.86 (3H, s, CH₃), 6.39 (1H, d, ³J= 7.6 Hz, HPh), 6.98 (1H, m, HPh), 7.06 (t, 12H, ³J= 8.8 Hz, CH), 7.19 (t, 12H, ³J= 7.5 Hz, CH), 7.25-7.28 (m, 1H, HPh), 7.30- 7.33 (m, 1H, HPh), 7.38 (6H, t, ³J= 7.6 Hz, CH), 7.48-7.54 (m, 1H, HPy), 8.03-8.18 (m, 2H, HPy), 8.27 (d, 1H, ³J= 4.7 Hz, HPy), 8.57 (s, 1H, HC=N) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (250 MHz; CD₂Cl₂) δ= 1.00 ppm.

m/z, (C₄₉H₄₂CuN₂P₂S), [Cu(pmtpm)(PPh₃)₂]⁺: 815.18 (M⁺), (berechnete Masse: 815.18).

[Cu(pmtpm)₂](BF₄) (16)

Zu einer gelben Lösung aus pmtpm (174 mg, 0.763 mmol) in 3 ml Dichlormethan wurden 120 mg (0.382 mmol) [Cu(CH₃CN)₄](BF₄), gelöst in 11 ml Dichlormethan, gegeben. Diese tiefrote Lösung wurde 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum eingeeengt. Durch Zugabe von Toluol setzt sich roter Feststoff ab. Die Reinigung erfolgte durch Kristallisation aus einer Dichlormethanolösung durch Überschichten mit Toluol. Ausbeute: 158 mg, (0.261 mmol, 68.4%).

Elementaranalyse C₂₆H₂₄BCuF₄N₄S₂: (gefunden) C, 51.39; H, 4.03; N, 9.24% (erwartet) C, 51.45; H, 3.99; N, 9.23%.

¹H-NMR δ_H(400 MHz; CD₂Cl₂) 2.16 (6H, s, CH₃), 6.85 (2H, d, ³J= 7.8 Hz, HPh), 7.10 (2H, t, ³J= 7.8 Hz, HPh), 7.18-7.30 (4H, m, HPh), 7.70 (2H, t, ³J= 5.0 Hz, HPy), 7.93 (2H, d, ³J= 7.7 Hz, HPy), 8.1 (2H, t, ³J= 7.7 Hz, HPy), 8.57 (2H, d, ³J= 4.7 Hz, HPy), 8.64 (2H, s, HC=N) ppm.

¹³C-NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ¹H-, ¹³C-HSQC Messung) δ_C(250 MHz; CD₂Cl₂): 15.6 (CH₃), 119.5 (CPh), 125.7 (CPh), 126.1 (CPh), 127.7 (CPy), 128.3 (CPy), 138.6(CPy), 148.3 (CPy), 171.2 (CN) ppm.

m/z, (C₂₆H₂₄CuN₄S₂), [Cu(pmtpm)₂]⁺, 519.1 (M⁺), (berechnete Masse : 519.07).

[Cu(pbtpm)₂](ClO₄) (17)

Eine gelbe pbtpm (221 mg, 0.727 mmol)-Dichlormethan-Lösung (5 ml) wurde zu 13 ml einer Dichlormethan Lösung von [Cu(CH₃CN)₄](ClO₄) (119 mg, 0.364 mmol) gegeben. Sofort trat Braunfärbung ein. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch anschließendes Einengen der Lösung im Vakuum konnte dunkelbrauner Feststoff ausgefällt werden. Die Reinigung erfolgte durch Überschichtung einer Dichlormethan-Lösung mit Toluol, wodurch Kristalle gewonnen werden konnten. Ausbeute: 214 mg, (0.277 mmol, 76.1%).

Elementaranalyse C₃₈H₃₂ClCuN₄O₄S₂: (gefunden) C, 58.17; H, 4.04; N, 6.93% (erwartet) C, 59.13; H, 4.18 N, 7.26%.

¹H-NMR δ_H(250 MHz; CD₂Cl₂) 3.84 (4H, s, CH₂), 6.73 (2H, d, ³J= 7.7 Hz, HPh), 6.92 (4H, d, ³J= 7.6 Hz, HPh), 7.04-7.23 (10H, m, HBz), 7.28 (2H, d, ³J= 6.5 Hz, HPh), 7.57 (2H, t, ³J= 5.0 Hz, HPy), 7.83 (2H, d, ³J= 7.7 Hz, HPy), 8.04 (2H, t, ³J= 7.7 Hz, HPy), 8.38 (2H, s, HC=N), 8.42 (2H, d, ³J= 4.9 Hz, HPy) ppm.

¹³C-NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ¹H-, ¹³C-HSQC Messung) δ_C(250 MHz; CD₂Cl₂): 37.4 (CH₂), 120.5 (CPh), 128.6 (CPh), 126.6 (CBz), 126.7 (CPh), 128.3 (CPy), 128.0 (CPy), 138.3 (CPy), 148.4 (CPy), 170.4 (C=N) ppm.

m/z, (C₁₉H₁₆CuN₂S), [Cu(pbtpm)]⁺, 367.0 (M⁺), (berechnete Masse: 367.03).

[Cu(tia)₂](BF₄) (21)

108 mg (0.343 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ wurde in 8 ml Dichlormethan gelöst und zu einer Lösung des Liganden tia (137 mg, 0.687 mmol) in Dichlormethan (4 ml) getropft, welche sich sofort schwach gelblich färbte. Diese Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde dann das Lösungsmittel im Vakuum auf die Hälfte reduziert und 5 ml Hexan zugegeben, wodurch eine milchige Suspension entstand. Der gelbe ölige Niederschlag wurde zweimal in 3 ml Dichlormethan gelöst und mit 2 ml Hexan überschichtet. Nachdem die überstehende Lösung dekantiert wurde, ist das restliche Lösungsmittel im Vakuum eingengt worden, wodurch sich nach einiger Zeit ein hellgelber Feststoff bildete. Ausbeute: 155 mg (0.335 mmol), 97%).

Elementaranalyse C₁₈H₃₄BCuF₄N₆S₂: (gefunden) C, 39.04; H, 6.22; N, 14.89% (erwartet) C, 39.38; H, 6.24; N, 15.31%

¹H-NMR δ_H(400 MHz; CD₂Cl₂) 1.23 (3H, t, ³J= 7.3 Hz, CH₃), 2.52 (2H, q, ³J= 7.1 Hz, SCH₂), 2.71-2.73 (2H, m, CH₂S), 2.77-2.83 (2H, m, NCH₂), 3.64 (3H, s, NCH₃), 3.96 (2H, s, CH₂N), 6.88 (1H, s, ⁵CH), 6.94 (1H, s, ⁴CH) ppm.

^{13}C -NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (400 MHz; CD_2Cl_2): 14.1 (CH_3), 27.9 (SCH_2), 33.3 (NCH_3), 34.3 (CH_2S), 45.1 (CH_2N), 47.6 (NCH_2), 122.4 (^4CH), 126.7 (^5CH) ppm.

[Cu(tia) $_2$](BF $_4$) $_2$ (22)

53 mg (0.12 mmol) $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$ wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 3 ml Hexan überschichtet. Nach 24 h an Luft scheidet sich das Produkt in Form von violetten Kristallen ab. Die grüne Lösung wurde dekantiert, der kristalline Feststoff dreimal mit je 2 ml Hexan gewaschen, wodurch analysenreines violettes Produkt erhalten wurde. Ausbeute: 21.82 mg (0.034 mmol, 29%).

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{CuF}_8\text{N}_6\text{S}_2$: (gefunden) C, 33.56; H, 5.28; N, 12.89% (erwartet) C, 34.00; H, 5.39; N, 13.22%)

m/z , ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{CuN}_6\text{S}_2$) $[\text{Cu}(\text{tia})_2]^+$ *, 460.15 (M^+), (berechnete Masse 461.15).*

*das Fragment ist einfach positiv geladen und ein H^+ wurde abstrahiert.

[Cu(btia)(CH $_3$ CN)](OSO $_2$ CF $_3$) (23)

108 mg (0.373 mmol) btia wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und zu einer Lösung von 139 mg (0.373 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ in 13 ml Dichlormethan getropft. Die leicht gelbliche Lösung wurde 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel zur Hälfte reduziert und 3 ml Hexan zugegeben wurden, hatte sich im Eisbad ein gelbes Öl abgesetzt. Die überstehende Lösung konnte dekantiert werden. Das Öl ließ sich im Vakuum zur Trockene einengen, wodurch ein leicht gelblicher Feststoff analysenrein erhalten wurde. Ausbeute: 171 mg (0.315 mmol, 84%).

Elementaranalyse $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{CuF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_2$: (gefunden) C, 41.74; H, 5.22; N, 10.99% (erwartet) C, 42.02; H, 4.83; N, 10.32%)

^1H -NMR δ_{H} (400 MHz; CD_2Cl_2) 1.27 (3H, t, $^3J=7.3$ Hz, CH_3), 2.11 (3H, s, CH_3CN), 2.48 (2H, q, $^3J=7.3$ Hz, SCH_2), 2.67-2.73 (2H, m, CH_2S), 2.92-2.97 (2H, m, NCH_2), 3.57 (3H, s, NCH_3), 3.81 (2H, s, CH_2Ph) 3.96 (2H, s, CH_2N), 6.92 (2H, s, $^4,^5\text{CH}$), 7.33-7.41 (5H, m, CH) ppm.

^{13}C -NMR (Zuordnung der Verschiebung erfolgte mit einer ^1H -, ^{13}C -HSQC Messung) δ_{C} (400 MHz; CD_2Cl_2): 12.6 (CH_3), 29.4 (SCH_2), 30.6 (CH_3CN), 32.5 (NCH_2), 33.3 (NCH_3), 49.9 (CH_2Ph), 50.9 (CH_2S), 59.6 (CH_2N), 122.3 (^5CH), 126.2 (^4CH), 129.1 (CH), 132.2 (CH) ppm.

m/z , ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CuN}_3\text{S}$) $[\text{Cu}(\text{btia})]^+$, 352.09 (M^+), (berechnete Masse 352.09).

[Cu(tbia)](ClO₄) (24)

50 mg (0.153 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]ClO₄ wurden in 8 ml Dichlormethan gelöst und eine Lösung von 44 mg (0.153 mmol) tbia in 3 ml Dichlormethan unter Bildung einer leicht gelblichen Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum reduziert und mit 5 ml Toluol überschichtet, wodurch sich nach einiger Zeit gelblicher Feststoff absetzte, der verworfen wurde. Nach Dekantieren der Lösung wurde diese weiter im Vakuum eingengt, bis sich ein farbloser Niederschlag absetzte, welcher durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert werden konnte. Nachdem im Vakuum zur Trockne eingengt wurde, konnte analysenreiner farbloser Feststoff erhalten werden. Ausbeute: 48 mg, (0.105 mmol, 69%).

Elementaranalyse C₁₄H₂₃ClCuN₅O₄S: (gefunden) C, 36.76; H, 4.98; N, 15.13% (erwartet) C, 36.84; H, 5.08; N, 15.34%);

¹H-NMR δ_H(400 MHz; CD₂Cl₂) 1.24 (3H, t, ³J= 7.3 Hz, CH₃), 2.41-2.52 (2H, m, CH₂S), 2.86-2.91 (2H, m, SCH₂), 2.95-3.01 (2H, m, NCH₂), 3.66 (6H, s, NCH₃), 4.08 (4H, s, CH₂N) 6.98-7.02 (4H, m, ^{4,5}CH) ppm.

¹³C-NMR Messung war wegen mangelnder Probenstabilität nicht möglich.

m/z ,(C₁₄H₂₃CuN₅S) [Cu(tbia)]⁺, 356.10 (M⁺), (berechnete Masse 356.10).

8.5 Kristallographische Daten

Einkristalle der Verbindungen **3** und **4** wurden in Aceton bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Einkristalle **3** und **4** wurden mit einem Bruker-Nonius κ -CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$) gemessen. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode durch das SHELXS^[194] gelöst und mit SHELXL97^[195] durch die Nutzung der Kleinste-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an geometrisch sinnvollen Positionen mit gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren eingeführt.

Tabelle 26. Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter der Komplexe $[\text{Zn}(\text{bmbdh})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**3**) und $\{[\text{Zn}(\mu\text{-bmdhp})(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-SO}_3\text{CF}_3)]_2\}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (**4**).

	3 ·2 OC(CH ₃) ₂	4 ·4 OC(CH ₃) ₂
Summenformel	C ₂₈ H ₃₆ F ₆ N ₄ O ₉ S ₄ Zn	C ₅₈ H ₇₆ F ₁₂ N ₈ O ₁₈ S ₈ Zn ₂
Molmasse /gmol ⁻¹	880.22	1788.59
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.902(1)	9.517(1)
<i>b</i> /Å	12.109(1)	13.317(1)
<i>c</i> /Å	15.348(1)	15.554(1)
α /°	71.244(2)	87.543(3)
β /°	88.773(2)	86.136(3)
γ /°	71.129(2)	73.284(3)
Zellvolumen/Å ³	1807.72(13)	1883.10(15)
<i>Z</i>	2	1
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.617	1.577
Temperatur /K	100(1)	100(1)
θ -Bereich /°	0.41 - 27.48	0.41 - 23.26
F(000)	904	920
Parameter	511	522
μ /mm ⁻¹	0.997	0.959
Gemessene Refl.	33943	29275
Refl. sym.unabh.	8242	5351

Refl. [$I > 2\sigma(I)$]	5214	3884
R_1 / wR_2 [sämtl. Daten]	0.1135 / 0.1512	0.0988 / 0.1399
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0594 / 0.1273	0.0588 / 0.1184
Goodness of fit	1.006	1.108
$\Delta\rho / e\text{\AA}^{-3}$	0.588 / -0.655	0.704 / -0.759

Einkristalle der Verbindung **6** wurden in Dichlormethan bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, Einkristalle der Verbindung **7** hingegen wurden aus einer Dichlormethan/Toluol-Mischung im Verhältnis 10/1 bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Diese Einkristalle wurden mit einem Oxford Gemini S Ultra-Diffraktometer, mit einer Spiegel monochromatisierten Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.54178\text{ \AA}$) gemessen. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode durch das SHELXS Programm^[194] gelöst und mit SHELXL97^[195] durch die Nutzung der Kleinste-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an geometrisch sinnvollen Positionen mit gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren eingeführt.

Tabelle 27. Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter der Komplexe $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{ClO}_4)$ (**6**) und $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{OSO}_3\text{CF}_3)$ (**7**).

	6	7
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{ClCuN}_4\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CuF}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3$
Molmasse / g mol^{-1}	559.55	609.17
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pna2_1$	$P2_1/n$
a / \AA	21.4313(2)	11.3627(1)
b / \AA	19.3239(2)	26.0804(3)
c / \AA	5.5933(1)	26.1826(2)
$\beta / ^\circ$	90	98.216(1)
Zellvolumen/ \AA^3	2316.39(5)	7679.41(13)
Z	4	12
Ber. Dichte / g cm^{-3}	1.604	1.581
Temperatur /K	150(2)	150(2)
θ -Bereich / $^\circ$	3.08- 63.05	2.40-62.49
F(000)	1152	3744
Parameter	295	1045

μ / mm^{-1}	4.397	3.980
Gemessene Refl.	5363	28984
Refl. <small>sym.unabh.</small>	2445	11739
Refl. [$I > 2\sigma(I)$]	2291	9204
R_1 / wR_2 [sämtl. Daten]	0.0308 / 0.0676	0.0572 / 0.1216
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0280 / 0.0667	0.0440 / 0.1158
Goodness of fit	1.108	1.025
$\Delta\rho / \text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.392 / -0.271	1.189 / -0.639

Der Einkristall der Verbindung **8** wurde in DMF bei Raumtemperatur durch langsames Verringern der Lösungsmittelmenge erhalten. Verbindung **9** wurde in Ethanol bei Raumtemperatur durch langsames Verdunsten kristallisiert. Die Einkristalle **8** und **9** wurden mit einem Bruker-Nonius κ -CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode durch das SHELXS Programm^[194] gelöst und mit SHELXL97^[195] durch die Nutzung der Kleinst-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an geometrisch sinnvollen Positionen mit gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren eingeführt.

Tabelle 28 Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter der Komplexe [Ru(bmdhp)Cl(DMSO)]Cl (**8**) und [Pt(bmdhp)Cl₂] (**11**).

	11 ·0.5C ₆ H ₁₄	8 ·3/2 CH ₃ CH ₂ OH
Summenformel	C ₂₄ H ₃₁ Cl ₂ N ₄ PtS ₂	C ₂₃ H ₃₀ Cl ₂ N ₄ ORuS ₃ · 3/2 CH ₃ CH ₂ OH
Molmasse /gmol ⁻¹	705.65	715.79
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / \AA	9.3373(5)	8.2606(7)
<i>b</i> / \AA	36.608(2)	13.1543(7)
<i>c</i> / \AA	7.8299(4)	15.0994(2)
α /°	90	71.014(2)
β /°	114.483(2)	89.014(2)
γ /°	90	88.195(2)
Zellvolumen/ \AA^3	2435.8(2)	1550.67(16)

Z	4	2
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.921	1.581
Temperatur /K	100(2)	100(2)
θ-Bereich /°	1.11 - 27.55	0.41 - 28.28
F(000)	1372	720
Parameter	306	356
μ /mm ⁻¹	6.173	0.912
Gemessene Refl.	36492	13742
Refl. sym.unabh.	5608	7554
Refl. [I>2σ(I)]	3820	5393
R ₁ / wR ₂ [sämtl. Daten]	0.0891 / 0.1073	0.1004 / 0.1301
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0560 / 0.1037	0.0611 / 0.1140
Goodness of fit	1.045	1.105
Δρ /eÅ ⁻³	1.168 / -1.543	0.903 / -0.688

Einkristalle der Verbindung **15** wurden in Dichlormethan bei -10 °C erhalten, Einkristalle der Verbindungen **16** und **17** hingegen wurden aus einer mit Toluol überschichteten Dichlormethan-Lösung bei 25°C erhalten. Der Einkristall **15** wurde mit einem Bruker Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) gemessen. Die Einkristalle **16** und **17** wurden mit einem Oxford Gemini S Ultra-Diffraktometer mit einer monochromatischer Cu-K_α-Strahlung (λ = 1.54178 Å) gemessen. Die Strukturen wurden mit der Patterson-Methode durch das SHELXS^[194] Programm gelöst und mit SHELXL97^[195] durch die Nutzung der Kleinste-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an geometrisch sinnvollen Positionen mit gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren eingeführt.

Tabelle 29. Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter der Komplexe [Cu(pmtpm)(PPh₃)₂](ClO₄) (**15**) [Cu(pmtpm)₂](BF₄) (**16**) und [Cu(pbtpm)₂](ClO₄) (**17**).

	15 ·CH ₂ Cl ₂	16	17
Summenformel	C ₅₀ H ₄₄ Cl ₃ CuN ₂ O ₄ P ₂ S	C ₂₆ H ₂₄ BCuF ₄ N ₄ S ₂	C ₃₈ H ₃₂ ClCuN ₄ O ₄ S ₂
Molmasse /gmol ⁻¹	1000.76	606.96	771.79
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin

Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$P2_1/n$
a /Å	15.1636(4)	27.984(2)	9.1487(3)
b /Å	12.6726(3)	14.2186(7)	19.5317(7)
c /Å	24.0858(6)	26.1826(2)	20.7615(7)
β /°	98.404(2)	117.466(10)	97.354(3)
Zellvolumen/Å ³	4578.7(2)	5612.3(7)	3679.3(2)
Z	4	8	4
Ber. Dichte /g cm ⁻³	1.452	1.437	1.393
Temperature /K	293(2)	293(2)	293(2)
θ -Bereich /°	0.41- 27.88	3.13-63.42	3.12- 62.43
F(000)	2064	2480	1592
Parameter	745	343	532
μ /mm ⁻¹	0.816	2.921	2.935
Gemessene Refl.	20121	21539	11551
Refl. sym.unabh.	10897	4582	5629
Refl. [$I > 2\sigma(I)$]	7265	3435	3421
R_1/wR_2 [sämtl. Daten]	0.0925 / 0.1318	0.0602 / 0.1654	0.1101 / 0.2032
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0507 / 0.1180	0.0484 / 0.1566	0.0682 / 0.1834
Goodness of fit	1.054	1.055	1.024
$\Delta\rho$ /eÅ ⁻³	1.283 / -1.035	0.573 / -0.417	0.551 / -0.410

Einkristalle der Verbindung **23** wurden in Dichlormethan durch Abdampfen des Lösungsmittels erhalten. Der Einkristall **23** wurde mit einem Bruker-Nonius κ -CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode durch das SHELXS^[194] gelöst und mit SHELXL97^[195] durch die Nutzung der Kleinste-Fehlerquadrat-Methode verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an geometrisch sinnvollen Positionen mit gekoppelten isotropen Temperaturfaktoren eingeführt.

Tabelle 30. Kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter des Komplexes [Cu(tia)₂](BF₄) (**23**).

22	
Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ B ₂ Cu F ₈ N ₆ S ₂

Molmasse / g mol^{-1}	635.79
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a / \AA	10.5446(4)
b / \AA	19.0187(5)
c / \AA	13.7358(5)
Zellvolumen/ \AA^3	2754.64(16)
Z	4
Ber. Dichte / g cm^{-3}	1.533
Temperature /K	100(2)
θ -Bereich / $^\circ$	0.41- 27.88
F(000)	1308
Parameter	173
μ / mm^{-1}	1.533
Gemessene Refl.	3595
Refl. <small>sym.unabh.</small>	3253
Refl. mit [$I > 2\sigma(I)$]	2072
R_1 / wR_2 [sämtl. Daten]	0.1206 / 0.1211
R_1 / wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0623 / 0.1003
Goodness of fit	1.114
$\Delta\rho$ / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.487 / -0.490

9. Literatur

- [1] R. Balamurugan, M. Palaniandavar, H. Stoeckli-Evans, M. Neuburger, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1103.
- [2] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science*, 327, 313.
- [3] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6438.
- [4] M. Rolff, J. Schottenheim, G. Peters, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6583.
- [5] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie, 4. Auflage*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [6] E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 521.
- [7] A. Romero, C. W. G. Hoitink, H. Nar, R. Huber, A. Messerschmidt, G. W. Canters, *J. Mol. Biol.* **1993**, 229, 1007.
- [8] H. Nar, A. Messerschmidt, R. Huber, M. van de Kamp, G. W. Canters, *J. Mol. Biol.* **1991**, 221, 765.
- [9] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, 272, 319.
- [10] E. Vijgenboom, J. E. Busch, G. W. Canters, *Microbiology* **1997**, 143, 2853.
- [11] K. M. Clark, Y. Yu, N. M. Marshall, N. A. Sieracki, M. J. Nilges, N. J. Blackburn, W. A. van der Donk, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10093.
- [12] H. Beinert, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 55.
- [13] E. T. Adman, R. E. Stenkamp, L. C. Sieker, L. H. Jensen, *J. Mol. Biol.* **1978**, 123, 35.
- [14] K. Paraskevopoulos, M. Sundararajan, R. Surendran, M. A. Hough, R. R. Eady, I. H. Hillier, S. S. Hasnain, *Dalton Trans.* **2006**, 3067.
- [15] M. Albrecht, K. Hübler, T. Scheiring, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 287, 204.
- [16] M. Albrecht, K. Hübler, S. Zalis, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4731.
- [17] P. L. Verheijdt, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 76, L43.
- [18] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanrijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [19] S. T. Prigge, A. S. Kolhekar, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **1997**, 278, 1300.
- [20] R. Kulathila, A. P. Consalvo, P. F. Fitzpatrick, J. C. Freeman, L. M. Snyder, J. J. Villafranca, D. J. Merkler, *Arch. Biochem. Biophys.* **1994**, 311, 191.
- [21] B. A. Eipper, A. S. W. Quon, R. E. Mains, J. S. Boswell, N. J. Blackburn, *Biochemistry* **1995**, 34, 2857.
- [22] J. C. Freeman, J. J. Villafranca, D. J. Merkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4923.
- [23] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, 304, 864.
- [24] A. Crespo, M. A. Marti, A. E. Roitberg, L. M. Amzel, D. A. Estrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12817.
- [25] C. Wurtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3867.
- [26] D. Maiti, D. H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Wurtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 82.
- [27] P. Chen, D. E. Root, C. Campochiaro, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 125, 466.

- [28] X. Ottenwaelder, D. J. Rudd, M. C. Corbett, K. O. Hodgson, B. Hedman, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9268.
- [29] L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1013.
- [30] M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hormann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbuhler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800.
- [31] R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690.
- [32] M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006.
- [33] J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbuhler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, *271*, 1397.
- [34] D. Maiti, D. H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. Holthausen, A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88.
- [35] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951.
- [36] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360.
- [37] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460.
- [38] C. Würtele, O. Sander, V. Lutz, T. Waitz, F. Tuczek, S. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7544.
- [39] H. R. Lucas, L. Li, A. A. N. Sarjeant, M. A. Vance, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3230.
- [40] M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2344.
- [41] M. Rolff, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2378.
- [42] D. Maiti, J. S. Woertink, A. A. Narducci Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3787.
- [43] Y. Lee, G. Y. Park, H. R. Lucas, P. L. Vajda, K. Kamaraj, M. A. Vance, A. E. Milligan, J. S. Woertink, M. A. Siegler, A. A. Narducci Sarjeant, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11297.
- [44] Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubieta, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677.
- [45] L. Casella, M. Gullotti, M. Bartosek, G. Pallanza, E. Laurenti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1235.
- [46] G. Alzuet, L. Casella, M. Laura Villa, O. Carugo, M. Gullotti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4789.
- [47] Y. Lee, D.-H. Lee, A. A. Narducci Sarjeant, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10098.
- [48] G. Y. Park, Y. Lee, D. H. Lee, J. S. Woertink, A. A. N. Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 91.
- [49] L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3840.
- [50] L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2316.
- [51] L. Zhou, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4356.
- [52] L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7789.
- [53] Y. Lee, D.-H. Lee, G. Y. Park, H. R. Lucas, A. A. Narducci Sarjeant, M. T. Kieber-Emmons, M. A. Vance, A. E. Milligan, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8873.
- [54] D.-H. Lee, L. Q. Hatcher, M. A. Vance, R. Sarangi, A. E. Milligan, A. A. Narducci Sarjeant, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6056.

- [55] E. A. Ambundo, M.-V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L. T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4233.
- [56] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 651.
- [57] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, **1994**.
- [58] R. J. P. Williams, J. J. R. F. d. Silva, *The Natural of the Chemical Elements*, Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- [59] A. Klug, in *Zinc Finger Proteins: From Atomic Contact to Cellular Function*, Landes Bioscience and Kluwer, Georgetown and Dordrecht, **2005**.
- [60] R. J. P. Williams, *Cell. Mol. Life Sci.* **1997**, 53, 816.
- [61] M. Dhanasekaran, S. Negi, Y. Sugiura, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 39, 45.
- [62] Olalla Vázquez, M. Eugenio Vázquez, Juan B. Blanco, Luis Castedo, José L. Mascareñas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6886.
- [63] Olalla Vázquez, M. Eugenio Vázquez, Juan B. Blanco, Luis Castedo, José L. Mascareñas, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7010.
- [64] S. F. Sousa, A. B. Lopes, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *Dalton Trans.* **2009**, 7946.
- [65] J. Otto, I. Jolk, T. Viland, R. Wonnemann, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 285, 262.
- [66] M. J. Lachenmann, J. E. Ladbury, J. Dong, K. Huang, P. Carey, M. A. Weiss, *Biochemistry* **2004**, 43, 13910.
- [67] D. T. Corwin, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 493.
- [68] B. Muller, A. Schneider, M. Tesmer, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1900.
- [69] M. Bochmann, G. C. Bwembya, R. Grinter, A. K. Powell, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, M. A. Mazid, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2290.
- [70] W.-Y. Sun, L. Zhang, K.-B. Yu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 795
- [71] R. Burth, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 282, 193.
- [72] R. Burth, M. Gelinsky, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2833.
- [73] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect., B* **2002**, 58, 893.
- [74] D. C. Bebout, W. Lai, S. M. Stamps, S. M. Berry, R. J. Butcher, *Polyhedron* **2008**, 27, 1591.
- [75] P. Chakraborty, S. Kumar Chandra, A. Chakravorty, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 477.
- [76] D. K. Garner, R. A. Allred, K. J. Tubbs, A. M. Arif, L. M. Berreau, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3533.
- [77] M. M. Makowska-Grzyska, P. C. Jeppson, R. A. Allred, A. M. Arif, L. M. Berreau, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4872.
- [78] Michael Seitz, Sabine Stempfhuber, Manfred Zabel, Martin Schütz, Oliver Reiser, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 246.
- [79] M. Seitz, S. Stempfhuber, M. Zabel, M. Schütz, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 242.
- [80] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2802.
- [81] Wolfgang Kaim, Jochen Rall, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 47.
- [82] Wolfgang Kaim, Jochen Rall, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 43.
- [83] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr. Sect., B* **2002**, 58, 893.
- [84] A. I. Anzellotti, N. P. Farrell, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1629.
- [85] B. G. Malmström, P. Wittung-Stafshede, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 127.
- [86] E. I. Solomon, D. W. Randall, T. Glaser, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 595.
- [87] G. H. Leggett, B. C. Dunn, A. M. Q. Vande Linde, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5911.

- [88] C. A. Salhi, Q. Yu, M. J. Heeg, N. M. Villeneuve, K. L. Juntunen, R. R. Schroeder, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6053.
- [89] J. A. Guckert, M. D. Lowery, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2817.
- [90] S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 191.
- [91] L. Casella, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2781.
- [92] R. Balamurugan, M. Palaniandavar, R. S. Gopalan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2246.
- [93] K. Krylova, C. P. Kulatilleke, M. J. Heeg, C. A. Salhi, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4322.
- [94] W. E. B. Shepard, B. F. Anderson, D. A. Lewandoski, G. E. Norris, E. N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7817.
- [95] M. J. Schilstra, P. J. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2637.
- [96] P. J. M. W. L. Birker, J. Helder, G. Henkel, B. Krebs, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 357.
- [97] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect., B* **1992**, *48*, 790.
- [98] L. B. LaCroix, D. W. Randall, A. M. Nersissian, C. W. G. Hoitink, G. W. Canters, J. S. Valentine, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9621.
- [99] M. J. Martin, J. F. Endicott, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3012.
- [100] M. F. Cabral, J. D. O. Cabral, J. V. Rijn, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *87*, 87.
- [101] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Vanriijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1984**, 1349
- [102] M. J. Heeg, R. Kroener, E. Deutsch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. struct. Comm.* **1985**, *41*, 684.
- [103] M. Biner, H. B. Buergi, A. Ludi, C. Roehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5197.
- [104] J. Bjernemose, A. Hazell, C. J. McKenzie, M. F. Mahon, L. P. Nielsen, P. R. Raithby, O. Simonsen, H. Toftlund, J. A. Wolny, *Polyhedron* **2003**, *22*, 875.
- [105] T. Kojima, T. Amano, Y. Ishii, M. Ohba, Y. Okaue, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4076.
- [106] M. Yamaguchi, H. Kousaka, S. Izawa, Y. Ichii, T. Kumano, D. Masui, T. Yamagishi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8342.
- [107] A. L. Gott, P. C. McGowan, T. J. Podesta, C. W. Tate, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 689.
- [108] A. K. Singh, V. Balamurugan, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6497.
- [109] V. Pank, J. Klaus, K. Vondeuten, M. Feigel, H. Bruder, H. T. Dieck, *Trans. Met. Chem.* **1981**, *6*, 185.
- [110] S. Rau, R. Fischer, M. Jäger, B. Schäfer, S. Meyer, G. Kreisel, H. Görls, M. Rudolf, W. Henry, J. Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2001.
- [111] D. Sellmann, J. Utz, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 459.
- [112] D. Sellmann, R. Ruf, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4745.
- [113] V. Rajendiran, M. Murali, E. Suresh, S. Sinha, K. Somasundaram, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.* **2008**, 148.
- [114] K. Nakajima, Y. Ando, H. Mano, M. Kojima, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *274*, 184.
- [115] C. Bessenbacher, C. Vogler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4645.
- [116] D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith, P. J. Pellechia, *Inorg. Chem.* **2002**, *42*, 482.
- [117] T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 256.
- [118] W. Kaim, B. Schwederski, O. Heilmann, F. M. Hornung, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 323.
- [119] W. Kaim, *Rev. Chem. Interm.* **1987**, *8*, 247.

- [120] C. Bessenbacher, S. Ernst, S. Kohlmann, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, J. Jordanov, *J. Chem. Soc.-Farad. Trans.* **1989**, 85, 4075.
- [121] C. Bessenbacher, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 39.
- [122] M. J. Clarke, in *Electron Transfer Reactions - Inorganic, Organometallic, and Biological Applications*, Vol. 253 (Ed.: S. S. Isied), Am. Chem. Soc., Washington, **1997**, pp. 349.
- [123] A. Knödler, W. Kaim, V. K. Jain, S. Zális, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 218.
- [124] W. F. Schmid, S. Zorbas-Seifried, R. O. John, V. B. Arion, M. A. Jakupec, A. Roller, M. Galanski, I. Chiorescu, H. Zorbas, B. K. Keppler, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3645.
- [125] D. Heseck, Y. Inoue, S. R. L. Everitt, H. Ishida, M. Kunieda, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1999**, 3701.
- [126] E. Iengo, E. Zangrando, E. Baiutti, F. Munini, E. Alessio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1019.
- [127] E. Alessio, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4203.
- [128] B. Serli, E. Zangrando, E. Iengo, G. Mestroni, L. Yellowlees, E. Alessio, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4033.
- [129] J. Selbin, J. Sherrill, C. H. Bigger, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2544.
- [130] Y. Kobayashi, Y. Iitaka, R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1977**, 33, 2911.
- [131] Y. Kobayashi, Y. Iitaka, R. Gottlieb, W. Pfeleiderer, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, 35, 247.
- [132] O. Heilmann, F. M. Hornung, W. Kaim, J. Fiedler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 4233.
- [133] W. E. Newton, J. E. Searles, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 349.
- [134] S. Gopinathan, S. S. Deshpande, C. Gopinathan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 203.
- [135] M. Van Beusichem, N. Farrell, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 634.
- [136] A. Abelleira, R. D. Galang, M. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 633.
- [137] O. Heilmann, F. M. Hornung, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 589, 2.
- [138] M. Krejcik, M. Danek, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 317, 179.
- [139] M. G. B. Drew, S. Nag, P. K. Pal, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 2562.
- [140] S. Dehghanpour, N. Bouslimani, R. Welter, F. Mojahed, *Polyhedron* **2007**, 26, 154.
- [141] D. A. Bardwell, A. M. W. Cargill Thompson, John C. Jeffery, Elizabeth E. M. Tilley, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, (5), 835.
- [142] R. D. Willett, G. Pon, C. Nagy, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4342.
- [143] S. Groysman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 621.
- [144] S. Gómez-Ruiz, R. Wolf, S. Bauer, H. Bittig, A. Schisler, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4511.
- [145] J. I. van der Vlugt, E. A. Pidko, D. Vogt, M. Lutz, A. L. Spek, A. Meetsma, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4442.
- [146] J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 14, 2321.
- [147] J. Green, E. Sinn, S. Woodward, R. Butcher, *Polyhedron* **1993**, 12, 991.
- [148] M. Gennari, M. Lanfranchi, R. Cammi, M. A. Pellinghelli, L. Marchio, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10143.
- [149] J. Manzur, A. Vega, A. M. García, C. Acuña, M. Sieger, B. Sarkar, M. Niemeyer, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5500.
- [150] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [151] T. McCormick, W.-L. Jia, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2005**, 45, 147.
- [152] P. Zanello, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 8, 45
- [153] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, K.-K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4013.

- [154] V. W.-W. Yam, Y.-L. Pui, W.-P. Li, K. Kam-Wing Lo, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3615.
- [155] R. M. Williams, L. D. Cola, F. Hartl, J.-J. Lagref, J.-M. Planeix, A. D. Cian, M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 253.
- [156] A. W. Addison, T. N. Rao, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1957.
- [157] X. Lu, C.-M. L. Wu, S. Wei, W. Guo, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 114, 1178.
- [158] M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig, A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 172.
- [159] R. M. Everly, R. Ziessel, J. Suffert, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 559.
- [160] M. T. Miller, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5246.
- [161] A. W. Addison, P. J. Burke, K. Henrick, T. N. Rao, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3645.
- [162] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Florke, G. Henkel, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154.
- [163] R. Wortmann, A. Hoffmann, R. Haase, U. Florke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 64.
- [164] S. Herres-Pawlis, U. Florke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815.
- [165] R. A. Himes, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, 13, 119.
- [166] D. Rojas, A. M. Garcia, A. Vega, Y. Moreno, D. Venegas-Yazigi, M. T. Garland, J. Manzur, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6324.
- [167] M. Kodera, T. Kita, I. Miura, N. Nakayama, T. Kawata, K. Kano, S. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7715.
- [168] M. Schatz, M. Becker, F. Thaler, F. Hampel, S. Schindler, R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, N. N. Murthy, P. Ghosh, Q. Chen, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2312.
- [169] K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, W. Pierce, *Polyhedron* **1989**, 8, 659.
- [170] E. C. Constable, P. J. Stotereau, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **1989**, 8, 2749.
- [171] N. Lazarova, J. Babich, J. Valliant, P. Schaffer, S. James, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6763.
- [172] H. Adams, D. E. Fenton, S. J. Ryan, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 52.
- [173] M. Scarpellini, A. Neves, E. E. Castellano, D. W. Franco, *J. Mol. Struct.* **2004**, 694, 193.
- [174] L. Tei, A. Bencini, A. J. Blake, V. Lippolis, A. Perra, B. Valtancoli, C. Wilson, M. Schroder, *Dalton Trans.* **2004**, 1934.
- [175] J. A. Driscoll, P. H. Keyes, M. J. Heeg, P. A. Heiney, C. N. Verani, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7225.
- [176] M. Schatz, M. Becker, O. Walter, G. Liehr, S. Schindler, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 324, 173.
- [177] T. Sixt, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 762.
- [178] P. D. Verweij, S. Sital, E. Bouwman, W. L. Driessen, J. Reedijk, J. S. Wood, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 182, 187.
- [179] A. F. Stange, K. W. Klinkhammer, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4087.
- [180] A. Stange, T. Schurr, A. Klein, W. Kaim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 663.
- [181] G. T. Musie, X. Li, D. R. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 348, 69.
- [182] K. C. Tran, J. P. Battioni, J. L. Zimmermann, C. Bois, G. J. A. A. Koolhaas, P. Leduc, E. Mulliez, H. Boumchita, J. Reedijk, J. C. Chottard, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2808.
- [183] T. M. Donlevy, T. W. Hambley, G. R. Hanson, K. L. McMahon, R. Stranger, L. R. Gahan, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5131.
- [184] T. Ohta, T. Tachiyama, K. Yoshizawa, T. Yamabe, T. Uchida, T. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4358.

-
- [185] R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, K. D. Karlin, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2035.
- [186] T. N. Sorrell, M. L. Garrity, J. L. Richards, P. S. White, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 103.
- [187] Y. Kajita, H. Aii, T. Saito, Y. Saito, S. Nagatomo, T. Kitagawa, Y. Funahashi, T. Ozawa, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3322.
- [188] F. Weisser, *Diplomarbeit, Universität Stuttgart*.
- [189] E. E. Chufan, C. N. Verani, S. C. Puiu, E. Rentschler, U. Schatzschneider, C. Incarvito, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3017.
- [190] K. Hegetschweiler, O. Maas, A. Zimmer, Rodney J. Geue, Alan M. Sargeson, J. Harmer, A. Schweiger, I. Buder, G. Schwitzgebel, V. Reiland, W. Frank, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1340.
- [191] D. Ramprasad, A. G. Gilicinski, T. J. Markley, G. P. Pez, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2841.
- [192] S. Fallab, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 392.
- [193] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.
- [194] G. M. Sheldrick, in *Prgramm SHELXS*, Göttingen, **1997**.
- [195] G. M. Sheldrick, in *Programm SHELXL*, Göttingen, **1997**.

10. Anhang

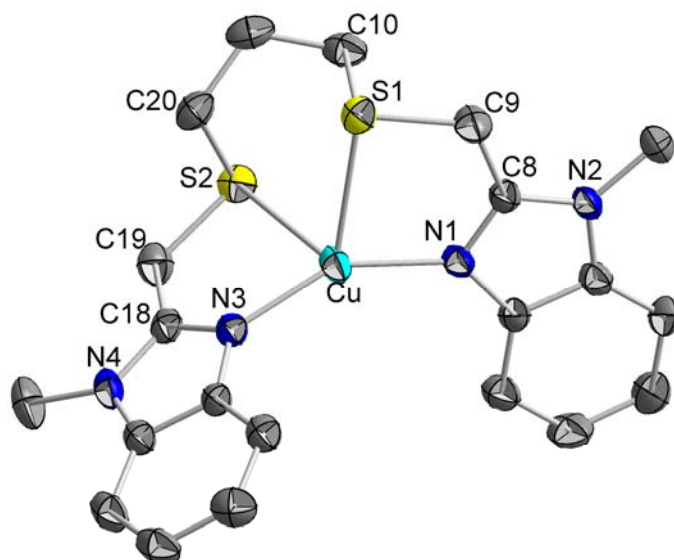


Abbildung 106. Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{bmdhp})]^+$ im Kristall der Verbindung $[\text{Cu}(\text{bmdhp})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ (**7**).

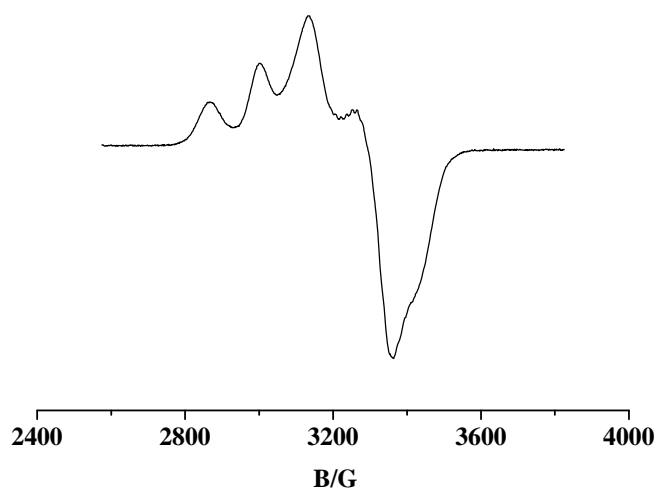


Abbildung 107. X-Band-ESR-Spektrum (—) bei $-163\text{ }^\circ\text{C}$ der Verbindung $[\mathbf{5}]^+$ generiert durch eine *in situ* elektrochemische Oxidation des Komplexes **5** in einer $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ Lösung.

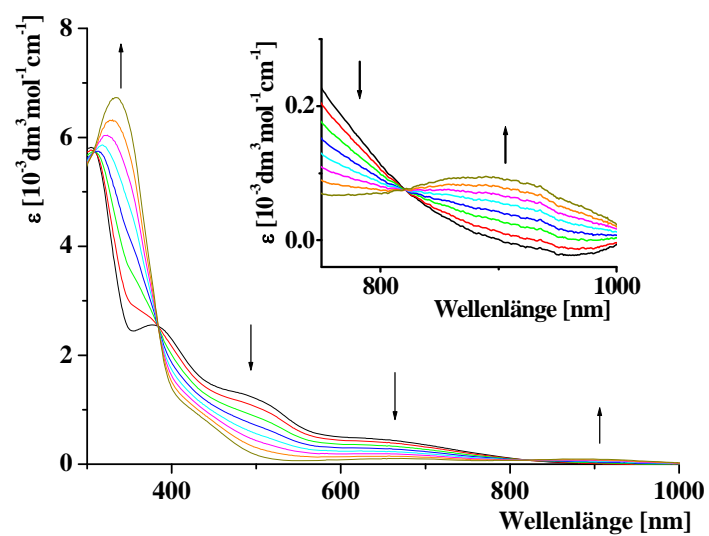


Abbildung 108. UV/Vis-spektroelektrochemische Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{pbtpm})_2](\text{ClO}_4)$ (**12**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

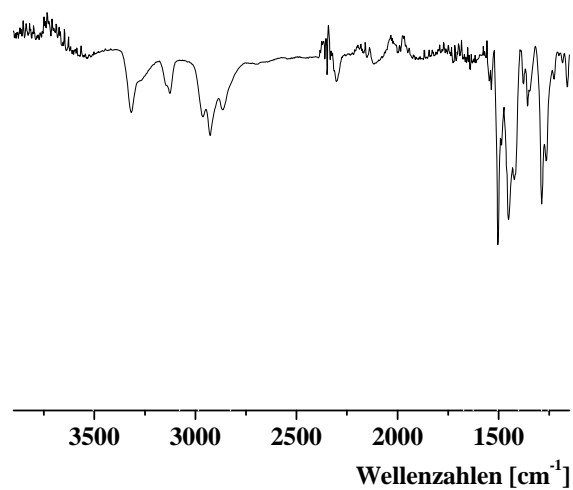


Abbildung 109. IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{tia})_2](\text{BF}_4)$.

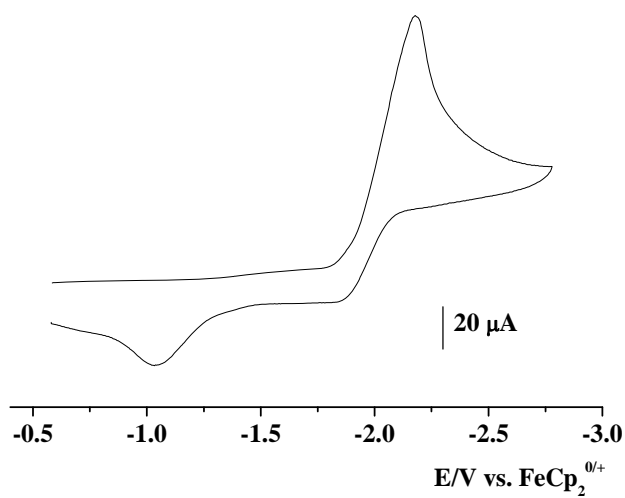


Abbildung 110. Cyclovoltammogramm des Liganden **9** in CH₃CN/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C.

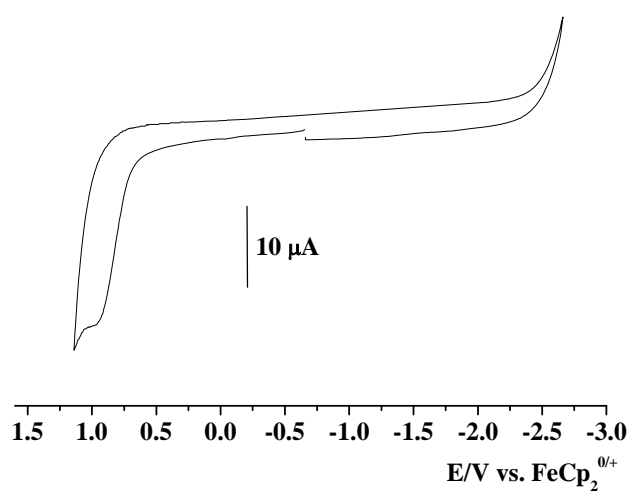


Abbildung 111. Cyclovoltammogramm des Liganden **2** in CH₂Cl₂/ 0.1 M Bu₄NPF₆ bei 25 °C.

Eidesstattliche Erklärung

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum August 2007 bis Mai 2010 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart) unter der Leitung von Prof. Dr. Wolfgang Kaim durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe und ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Die aus den benutzten Quellen entnommenen Inhalte sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere weiterhin, dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Lebenslauf

Dipl.-Chem. Johannes Schnödt

Geboren am 29. August 1981 in Mainburg

deutsche Staatsbürgerschaft

ledig

Schulbildung

1988-1992	Grundschule Au in der Hallertau
1992-2001	Gabelsberger Gymnasium Mainburg (Abitur)

Hochschulausbildung

2001-2007	Chemiestudium an der Universität Regensburg
Aug 2006- Mai 2007	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Winter zum Thema „1,1'-Diphosphaferrocene als Gerüsttemplate zum Aufbau von Ionensonden-Molekülen.“
Seit Aug 2007	Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart am Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaim zum Thema: „Strukturelle, elektrochemische und spektroskopische Untersuchungen von bioinspirierten Modellkomplexen mit <i>N,S</i> -Liganden“

