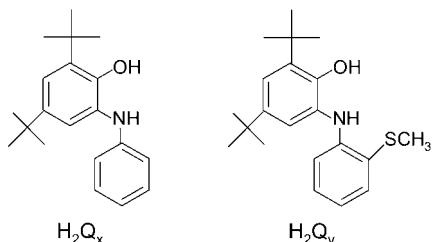


### Dreispinsystem mit neuer Wendung: ein Bis(semichinonato)kupfer-Komplex mit nichtplanarer Konfiguration am Kupfer(II)-Zentrum\*\*

Shengfa Ye, Biprajit Sarkar, Falk Lissner,  
Thomas Schleid, Joris van Slageren, Jan Fiedler und  
Wolfgang Kaim\*

Komplexe mit einem vierfach koordinierten Cu<sup>II</sup>-Zentrum und einer nichtplanaren Konfiguration sind vergleichsweise selten und wurden vor allem im Zusammenhang mit der Modellierung von Kupferenzymen<sup>[1]</sup> oder stark verzerrten Typ-1-Kupferzentren in „blauen“ Kupferproteinen untersucht.<sup>[2]</sup> Diese zum Teil durch Schwefel-Liganden koordinierten Zentren wechseln die Oxidationsstufe zwischen Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> und wirken als Elektronentransferzentren. Das Cu<sup>II,1</sup>-Redoxpaar kann auch an Elektronentransferwechselwirkungen mit einem<sup>[3,4]</sup> oder zwei<sup>[5,6]</sup> „nicht-unschuldigen“ Chinonliganden (Q) beteiligt sein. Innerhalb<sup>[7]</sup> und außerhalb<sup>[4]</sup> von Oxidase-Enzymen wurde das biochemisch relevante Valenztautomerengleichgewicht Cu<sup>II</sup>(Q<sup>2-</sup>) $\rightleftharpoons$ Cu<sup>I</sup>(Q<sup>-</sup>) beobachtet; bei Verbindungen des Typs Cu(Q)<sub>2</sub> lag das Hauptaugenmerk dagegen auf den Spin-Spin-Kopplungen in diesen stabilen Dreispinsystemen (Q<sup>-</sup>)Cu<sup>II</sup>(Q<sup>-</sup>).<sup>[5,6]</sup> Chaudhuri et al. haben den Komplex [(Q<sub>x</sub><sup>·-</sup>)Cu<sup>II</sup>(Q<sub>x</sub><sup>·-</sup>)] (1) mit planarer Konfiguration unter Verwendung eines sterisch abgeschirmten *o*-Benzosemichinonmonoimins Q<sub>x</sub><sup>·-</sup> mit einem ( $\uparrow, \uparrow, \downarrow$ )-Grundzu-



[\*] S. Ye, B. Sarkar, Dr. F. Lissner, Prof. Dr. T. Schleid, Prof. Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-685-4165  
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Dr. J. van Slageren  
1. Physikalisches Institut  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Dr. J. Fiedler  
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Dolejškova 3, 18223 Prag (Tschechien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Grant Agency of the Czech Republic (Grant No. 203/03/0821) und vom Bildungsmi-nisterium der Tschechischen Republik (Grant COST OC D15.10) unterstützt.

stand und zwei antiferromagnetisch gekoppelten Radikal-Liganden beschrieben.<sup>[6]</sup>

Hier zeigen wir, wie eine geringfügige Modifizierung – der Einbau eines potenziell koordinationsfähigen Methylthio-Substituenten in der *ortho*-Position der N-Aryl-Gruppe unter Bildung von Q<sub>y</sub><sup>·-</sup> – die Struktur und die Eigenschaften dieses Dreispinsystems qualitativ verändern kann. Der neue Ligand wurde in der reduzierten Form als H<sub>2</sub>Q<sub>y</sub> hergestellt.<sup>[8]</sup> Diese Verbindung reagiert mit CuCl unter Bildung von luftstabilem [(Q<sub>y</sub><sup>·-</sup>)Cu(Q<sub>y</sub><sup>·-</sup>)] (2), das kristallographisch charakterisiert werden konnte (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> In einer deutlich verzerrten

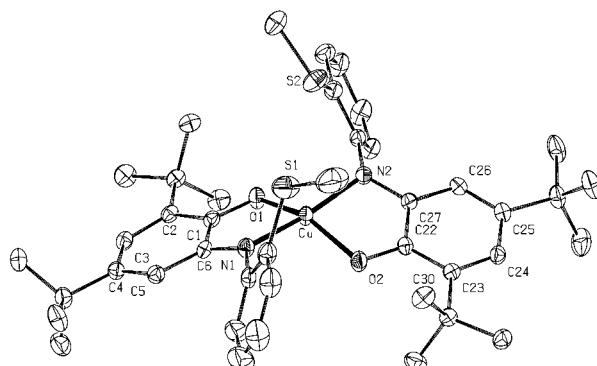


Abbildung 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Cu-O1 1.9173(15), Cu-O2 1.9290(16), Cu-N1 1.9372(19), Cu-N2 1.9368(18), O1-C1 1.296(3), O2-C22 1.292(3), N1-C6 1.355(3), N2-C27 1.352(3), C1-C2 1.430(3), C22-C23 1.430(3), C2-C3 1.380(3), C23-C24 1.373(3), C3-C4 1.433(3), C24-C25 1.433(3), C4-C5 1.371(3), C25-C26 1.368(3), C5-C6 1.419(3), C26-C27 1.421(3), C6-C1 1.453(3), C27-C22 1.455(3); O1-Cu-O2 149.81(8), O1-Cu-N1 97.00(7), O2-Cu-N1 98.30(7), N2-Cu-N1 171.95(8), O1-Cu-N1 84.51(7), O2-Cu-N2 84.40(7).

Konfiguration mit einem N1-Cu-O1/N2-Cu-O2-Verdrillungs-winkel von 32.20(9)° wird das Kupferzentrum von zwei Liganden jeweils über die N- und O-Donoren koordiniert; zusätzlich gibt es allerdings noch eine schwache Wechselwirkung zwischen S1 und dem Kupferion ( $d_{Cu-S1} = 3.198(1)$ ;  $d_{Cu-S2} = 3.475(1)$  Å). Sehr große Cu<sup>II</sup>-S(Thioether)-Abstände wurden bereits für bestimmte Typ-1-Kupferzentren in Proteinen, besonders in Azurinen,<sup>[2]</sup> gefunden. Die Strukturdaten belegen eindeutig, dass der Ligand im Semichinon-Zustand vorliegt,<sup>[10]</sup> woraus sich die Oxidationsstufe +II für das nichtplanar koordinierte Kupferion ergibt. Die Summe der Bindungswinkel am Metallzentrum beträgt 685.8° und liegt damit ungefähr in der Mitte zwischen den Werten für quadratisch-planare (720°) und tetraedrische Geometrie (ca. 657°). Die Cu-O- und Cu-N-Abstände haben zwar die gleiche Größenordnung, die N1-Cu-N2-Achse ist aber mit 171.85° weniger stark gewinkelt als die O1-Cu-O2-Achse (149.70°) – vermutlich eine Folge sterischer Abstoßung zwischen den N-Arylsubstituenten.

Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  für den Dreispinkomplex [(Q<sub>y</sub><sup>·-</sup>)Cu<sup>II</sup>(Q<sub>y</sub><sup>·-</sup>)].<sup>[11a]</sup> Der  $\chi T$ -Wert bei Raumtemperatur ist mit  $0.46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  deutlich niedriger als für drei ungekoppelte ( $S = 1/2$ )-Spins mit  $g = 2$  erwartet wird ( $1.125 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ). Dies weist auf überwiegend antifer-

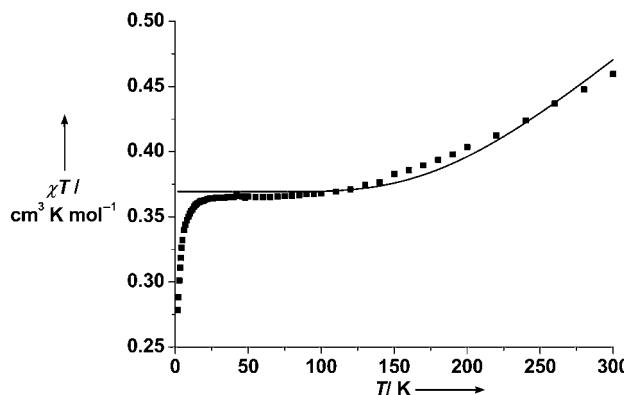


Abbildung 2. Produkt aus magnetischer Suszeptibilität und Temperatur für **2** als Funktion der Temperatur (■) bei 1 T sowie Anpassung (—) unter Verwendung von  $g=2.00$ ,  $J=-414 \text{ cm}^{-1}$  und  $J'=-114 \text{ cm}^{-1}$ .

romagnetische Austauschwechselwirkungen im System hin. Bei niedrigen Temperaturen erreicht  $\chi T$  ein Plateau bei  $0.365 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , in Übereinstimmung mit einem ( $S=\frac{1}{2}$ )-Grundzustand; bei sehr niedrigen Temperaturen wird eine weitere Abnahme von  $\chi T$  beobachtet. Ein derartiges System mit drei austauschgekoppelten Spins lässt sich durch den Austausch-Hamilton-Operator [Gl. (1)] beschreiben, wobei

$$\mathcal{H} = -J(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) - J' S_1 \cdot S_3 \quad (1)$$

sich die Spins  $S_1$  und  $S_3$  auf die beiden Radikalionen  $Q_y^{\cdot-}$  beziehen und  $S_2$  auf das Cu-Ion. Die Austauschkopplung liefert drei Spinzustände, zwei mit  $S=\frac{1}{2}$  und einen mit  $S=\frac{3}{2}$ , deren Energien von den Beträgen und den Vorzeichen einzelner Austauschwechselwirkungen abhängen.<sup>[6]</sup> Die beiden ( $S=\frac{1}{2}$ )-Zustände unterscheiden sich durch die relative Orientierung der magnetischen Momente von  $S_1$  und  $S_3$ , beschrieben durch  $S^* = S_1 + S_3$ . Die Spinfunktionen lassen sich vollständig darstellen durch  $|S_T S^*\rangle = |\frac{1}{2} 0\rangle$ ,  $|\frac{1}{2} 1\rangle$  und  $|\frac{3}{2} 1\rangle$  – oder, in symbolischer Form, durch  $(\downarrow, \uparrow, \downarrow)$ ,  $(\uparrow, \uparrow, \downarrow)$  und  $(\uparrow, \uparrow, \uparrow)$ . Die Energien betragen  $E(\uparrow, \uparrow, \downarrow) = -J + J'$ ,  $E(\downarrow, \uparrow, \downarrow) = 0$  und  $E(\uparrow, \uparrow, \uparrow) = -\frac{3}{2} J$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  ergibt sich dann zu [Gl. (2)]. Der ( $S=\frac{1}{2}$ )-

$$\chi T = \frac{N_A \mu_B^2 g_{s,1}^2 + g_{s,0}^2 \exp[(J-J')/k T] + 10 \exp[3J/2k T]}{4k} \quad (2)$$

Grundzustand kann entweder durch  $(\uparrow, \uparrow, \downarrow)$  oder durch  $(\downarrow, \uparrow, \downarrow)$  beschrieben werden, je nachdem, ob die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalionen-Liganden oder die zwischen dem Metallion und einem der Radikalionen dominiert. Die EPR-Resultate belegen, dass der energetisch niedrigste Spinzustand einen überwiegend radikalischen Charakter hat (siehe unten), woraus sich für den Grundzustand eine  $(\downarrow, \uparrow, \downarrow)$ -Situation ableiten lässt. Die antiferromagnetische Metall-Ligand-Wechselwirkung muss daher stärker sein als die Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalionen ( $|J| > |J'|$ ). Da sich aus den EPR-spektroskopischen Untersuchungen keine Hinweise auf angeregte Spinzustände zwischen 110 K und Raumtemperatur ergaben, etwa in Form zusätzlicher oder verschobener Signale

(für den Fall von raschem Spinzustandswechsel), muss der angeregte ( $S=\frac{1}{2}$ )-Zustand bei hoher Energie liegen, mit einer großen Differenz  $|J| - |J'|$ .

Die Anpassung an die experimentelle Suszeptibilitätskurve über die angegebene Gleichung ist problematisch, da die Parameter nicht unabhängig voneinander sind und keine eindeutige Lösung existiert.<sup>[11b]</sup> Die Ergebnisse legen jedoch nahe, dass die Metall-Radikalion-Wechselwirkung stark antiferromagnetisch ist ( $J = -414 \text{ cm}^{-1}$ ), wohingegen die Radikalion-Radikalion-Wechselwirkung zwar auch antiferromagnetisch, aber vermutlich schwächer ist. Genauere Angaben wären möglich, wenn der angeregte ( $S=\frac{1}{2}$ )-Zustand ( $\uparrow, \uparrow, \downarrow$ ) exakt bestimmt werden könnte.

Die EPR-Ergebnisse für **2** unterscheiden sich ganz deutlich von denen für **1** mit planarer Koordinationsumgebung am Metall.<sup>[6]</sup> Anstatt eines Signals für Kupfer(II) mit  $g > 2$ <sup>[6]</sup> beobachtet man ein teilweise aufgelöstes radikaltypisches Spektrum bei  $g = 2.0012$  in Dichlormethan-Lösung (Abbildung 3). In gefrorener Lösung bei 110 oder 4 K wurden  $g$ -Komponenten bei  $g_1 = 2.050$ ,  $g_2 = 1.9937$  ( $A_2 = 2.0 \text{ mT}$ ) und

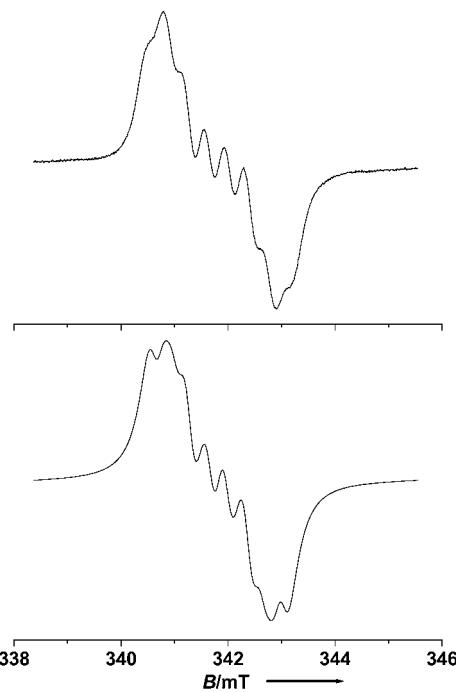


Abbildung 3. EPR-Spektrum von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 210 K (oben) und Computersimulation (unten):  $a(^{63,65}\text{Cu}) = 0.22 \text{ mT}$ ,  $a(^{14}\text{N}) = 0.70 \text{ mT}$ ,  $a(^1\text{H}) = 0.36 \text{ mT}$  ( $1 \text{ H}, \text{H}^3$ ).

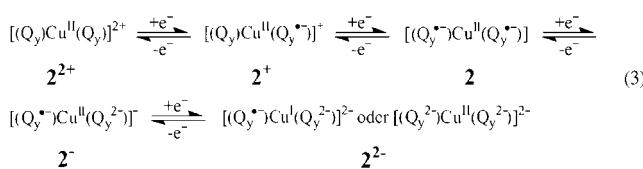
$g_3 = 1.957$  ( $g_{\text{av}} = 2.006$ ) ermittelt. Die  $g$ -Tensor- und Hyperfein-Daten sind in Einklang mit einem kupferkoordinierten 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-semichinonimin-Radikal anion,<sup>[3a,4]</sup> und der abgesenkte  $g$ -Faktor deutet auf niedrig liegende angeregte Zustände mit von null verschiedenem Bahnmoment hin.<sup>[12]</sup>

Die EPR-spektroskopischen Untersuchungen belegen das Vorliegen eines  $(\uparrow, \downarrow, \uparrow)$ -Grundzustands für  $[(Q_y^{\cdot-})\text{Cu}^{\text{II}}(Q_y^{\cdot-})]$  mit einer dominierenden antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand (und nicht zwischen beiden Liganden<sup>[6]</sup>). Offenbar ist die Interligand-

Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den beiden Semichinon-imin-Radikal-Liganden als Folge der nichtplanaren Struktur vermindert.

Lägen keine detaillierten strukturellen und magnetischen Untersuchungen vor, könnte das Auftreten eines radikalischen EPR-Signals auf eine alternative Kombination  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y)]$  der Oxidationszustände in **2** schließen lassen, was auch mit der nichtplanaren Konfiguration am Metall vereinbar wäre. Das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität und die Bindungslängen in den strukturell sehr ähnlichen Liganden belegen jedoch eindeutig das Vorliegen von  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]$  mit einem  $(\uparrow, \downarrow, \uparrow)$ -Grundzustand.

Ebenso wie das planare **1**<sup>[6]</sup> mit  $Q_x \cdot^-$ -Liganden zeigt auch das hier beschriebene **2** vier reversible Einelektronenprozesse: zwei Oxidationen bei +0.37 und -0.38 V und zwei Reduktionen bei -1.07 und -1.49 V gegen  $Fe^{+0}$  in  $CH_2Cl_2/0.1\text{M} Bu_4NPF_6$ . Spektroelektrochemische Untersuchungen im UV-VIS-NIR-Bereich liefern die folgenden Ergebnisse (Abbildung 4, Tabelle 1, Gl. (3)):

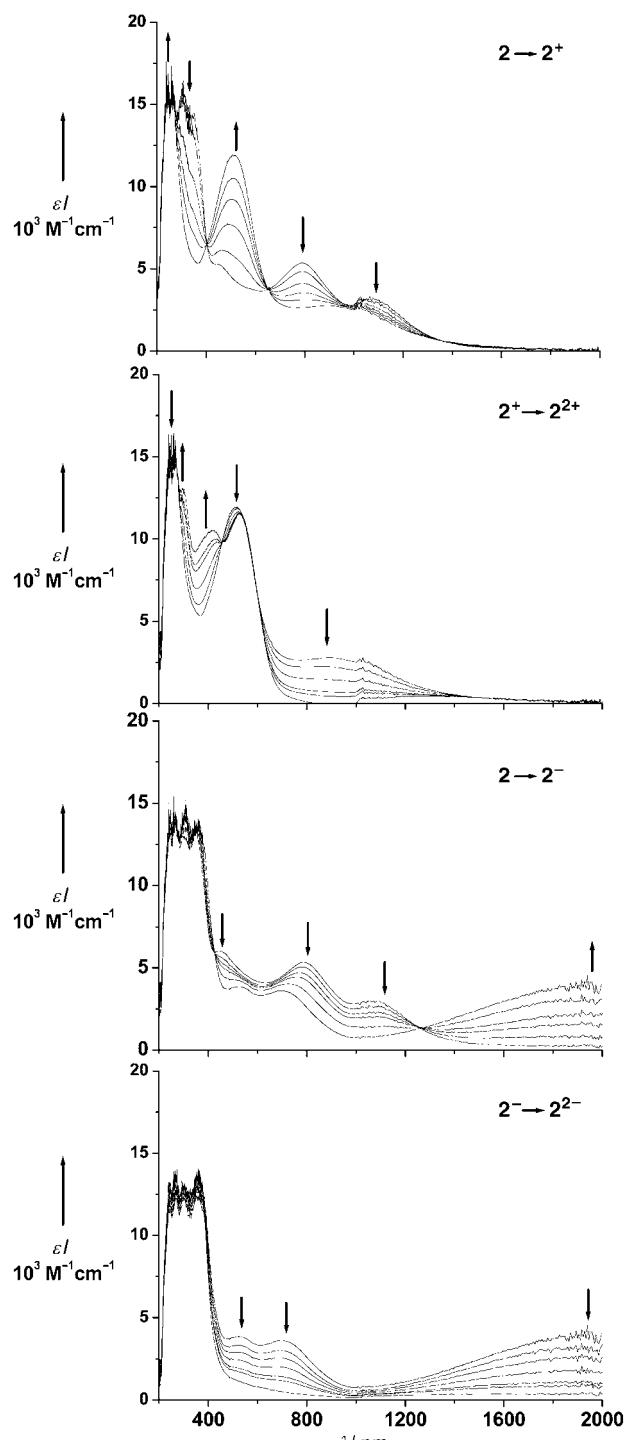


**Tabelle 1:** Absorptionsdaten der Komplexe.<sup>[a]</sup>

	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	$(10^3 \varepsilon [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}])$
<b>2</b>	316(15.7), 345(16.5), 446 sh(5.3), 790(5.4), 1062(3.0)	
<b>2<sup>+</sup></b>	259(16.5), 242(15.8), 515(11.9), 930(2.7)	
<b>2<sup>2+</sup></b>	238(14.2), 270(14.7), 300 sh(13.1), 424(10.5), 528(11.6)	
<b>2<sup>-</sup></b>	245 sh(13.2), 273(14.0), 358(14.1), 526(3.8), 695(3.6), 1940(4.5)	
<b>2<sup>2-</sup></b>	247 sh(11.6), 270(12.3), 307(12.2), 364(12.4)	

[a] In  $CH_2Cl_2$ -Lösung, geladene Spezies wurden elektrochemisch in  $CH_2Cl_2/0.1\text{M} Bu_4NPF_6$  erzeugt.

einer Verminderung der Banden im langwelligen Bereich, die den Intraligand(IL)- und Ligand-Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Übergängen zugeordnet werden; zudem taucht eine intensive Bande bei 515 nm auf, vermutlich verursacht durch die Bildung eines Chinon-Liganden in  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^+$ . Nach der zweiten Oxidation zu  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^{2+}$  zeigt sich nur noch die Chinon-Bande, leicht verschoben zu 528 nm. Die Einelektronenreduktion kann zu  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^-$  oder  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^{2-}$  führen. Nach der spektroelektrochemischen Reduktion beobachtet man eine bemerkenswert intensive, breite ( $\Delta\nu_{1/2} = 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) Absorptionsbande bei 1940 nm (5150  $\text{cm}^{-1}$ , Abbildung 4) sowie zusätzliche Banden bei 526 und 695 nm. Die intensive Bande im nahen Infrarotbereich mit einer Oszillatorträrke  $f = 5.4 \times 10^{-2}$  ist eher mit einem Ligand-Ligand-Intervalenz-Charge-Transfer-Übergang<sup>[13]</sup> für  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^-$  vereinbar, allerdings ist die Struktur dieser Spezies nicht bekannt. Die zweite Reduktion zu  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^{2-}$  oder  $[(Q_y \cdot^-)Cu^{II}(Q_y \cdot^-)]^{2-}$  ergibt keine intensiven Absorptionen oberhalb von 450 nm. Detailliertere Zuordnungen von Oxidationsstufen-Kombina-



**Abbildung 4:** Spektroelektrochemische Untersuchungen von **2** in  $CH_2Cl_2/0.1\text{M} Bu_4NPF_6$ .

tionen und elektronischen Übergängen werden erst auf der Grundlage anspruchsvoller TD-DFT-Rechnungen möglich sein.

Wir haben hier einen weiteren Faktor vorgestellt, der die Oxidations- und Spin-Zustände im bereits komplexen Wechselwirkungsgeschehen<sup>[3-6]</sup> zwischen dem Kupfer(II,II)-Redoxpaar und chinoiden Liganden beeinflusst: die strukturelle Verzerrung, wie sie durch sekundäre Koordination hervorge-

rufen werden kann. Radikal-anion-Liganden<sup>[12]</sup> bilden bereits mit Übergangsmetallen in „normalen“ Konfigurationen ungewöhnliche Komplexe,<sup>[3b,6,14,15]</sup> eine strukturelle Verzerrung kann dieser bemerkenswerten Verbindungsklasse allerdings neue Eigenschaften hinzufügen, mit der Folge eines qualitativen Wechsels der Spinkombination. Das Verhalten des Redoxsystems  $Q_y^{0+2-}$  als Ligand gegen andere Übergangsmetallionen wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

eingegangen am 18. Oktober 2004  
online veröffentlicht am 21. Februar 2005

**Stichwörter:** Elektrochemie · EPR-Spektroskopie · Kupfer · Radikal-Liganden · Spin-Spin-Wechselwirkungen

[1] Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, 279, 537.

[2] a) W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 43; b) A. Messerschmidt, *Struct. Bonding (Berlin)* **1998**, 90, 37; c) A. J. Vila, C. O. Fernandez in *Handbook on Metalloproteins* (Hrsg.: A. Bertini, A. Sigel, H. Sigel), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 813; d) M. D. Harrison, C. Dennison, *ChemBioChem* **2004**, 5, 1579.

[3] a) J. Rall, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 2905; b) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 331; c) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 99, 216; d) D. A. Shultz, *Comments Inorg. Chem.* **2002**, 23, 1.

[4] a) J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2802; b) W. Kaim, M. Wanner, A. Knödler, S. Zalis, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 163; c) G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. I. Nevodchikov, V. A. Kuropatov, G. T. Yee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2434; d) G. Speier, Z. Tyeklár, P. Tóth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5653.

[5] a) G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, O. G. Ellert, Yu. V. Rakitin, L. N. Zakharov, Yu. T. Struchkov, Yu. N. Safyanov, *Izv. Akad. Nauk Ser. Khim.* **1992**, 10, 2315; b) A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 827.

[6] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2213.

[7] a) D. M. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, 349, 262; b) M. A. McGuirl, D. E. Brown, D. M. Dooley, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, 2, 336.

[8] Synthese von  $Q_y$ : Eine Suspension von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (2.56 g, 11.5 mmol) und Triethylamin (0.15 mL) in 10 mL *n*-Heptan wurde tropfenweise mit einer Lösung von 2-Methylthioanilin (1.44 mL, 11.5 mmol) in 4 mL *n*-Heptan versetzt. Die Mischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, dann das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit kaltem *n*-Heptan gewaschen. Ausbeute: 2.37 g (60%). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.35–7.48 (m, 6H<sub>Aryl</sub>), 2.45 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.26 ppm (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>NOS: C 73.42, H 8.51, N 4.08, gef.: C 73.49, H 8.42, N 4.07.

[9] Synthese von **2**: Eine Mischung aus 736 mg (2.14 mmol) Q<sub>y</sub>, 0.5 mL NEt<sub>3</sub> und 106 mg (1.07 mmol) CuCl wurde in 25 mL Acetonitril 4 h unter Rückfluss ohne Schutzgasatmosphäre erhitzt. Der Niederschlag wurde mit kaltem Acetonitril gewaschen und ein dunkelgrünes Pulver in 65% Ausbeute (520 mg) isoliert. Elementaranalyse [%]: ber. für C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 67.57, H 7.29, N 3.75, gef.: C 67.30, H 7.31, N 3.73. Einkristalle wurden aus einer mit *n*-Hexan überschichteten Dichlormethan-Lösung von **2** gewonnen. Kristalldaten: C<sub>42</sub>H<sub>54</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (746.53); monoklin P<sub>2</sub><sub>1</sub>/n; *a* = 16.3439(2), *b* = 14.5226(2), *c* = 16.9358(3) Å;  $\beta$  = 90.140(1)°; *V* = 4019.8(1) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; *D*<sub>ber.</sub> = 1.234 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 0.683 mm<sup>-1</sup>; *T* = 100(2) K; Zahl unabhängiger Reflexe 9142, 498 Parameter; *R*1 = 0.0475, *wR*2 = 0.1143 (*I* > 2σ(*I*)); *R*1 = 0.0570, *wR*2 = 0.1203; *GooF* = 1.044. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und mithilfe des Programm pakets SHELXS-97/SHELXL-97 gelöst (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**). CCDC-251450 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

[10] a) S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5810; b) K. S. Min, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2922.

[11] a) Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einer Pulverprobe von **2** mithilfe eines Quantum-Design-MPMS-XL7-SQUID-Magnetometers durchgeführt. Die Daten sind korrigiert bezüglich diamagnetischer Beiträge zur molaren magnetischen Suszeptibilität unter Verwendung der Pascal-Konstanten und bezüglich temperaturabhängigem Paramagnetismus (TIP =  $120 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>); b) folgende Randbedingungen wurden gewählt: Die *g*-Faktoren der Radikale und des Cu<sup>II</sup>-Ions wurden als 2.00 angenommen (siehe EPR-Diskussion). Der Unterschied zwischen den beiden Austauschwechselwirkungsparametern wurde zu > 300 cm<sup>-1</sup> festgesetzt, um den angeregten (*S* = 1/2)-Zustand bei ausreichend hoher Energie zu halten. Aus der Anpassung (*T* > 50 K) wurden folgende Parameter ermittelt: *J* = -414 und *J'* = -114 cm<sup>-1</sup> ( $\pm$  6 cm<sup>-1</sup>). Ohne diese Einschränkungen nimmt die Radikal-Radikal-Austauschwechselwirkung zu, was zu vergleichbaren Werten (*J* = -367 und *J'* = -357 cm<sup>-1</sup>) führt, ohne die Anpassung zu verbessern.

[12] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 187.

[13] a) D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9116; b) A. Dogan, B. Sarkar, A. Klein, F. Lissner, T. Schleid, J. Fiedler, S. Zalis, V. K. Jain, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5973.

[14] W. Kaim, *Dalton Trans.* **2003**, 761.

[15] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, 50, 151.