

Die dreikernigen Kupfer(I)-Thiolat-Komplexe $[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3]^{0/1+}$ und ihre dimeren Varianten $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{1+/2+/3+}$ mit biomimetischen Redox Eigenschaften**

Adam Neuba, Ulrich Flörke, Wolfram Meyer-Klaucke, Marco Salomone-Stagni, Eckhardt Bill, Eberhard Bothe, Petra Höfer und Gerald Henkel*

Professor Wolfgang Kaim zum 60. Geburtstag gewidmet

Kupfer besetzt als aktives Prinzip von Elektronentransportketten eine zentrale Rolle in der Biologie.^[1] Die Gründe hierfür gehen auf Redox Eigenschaften des Kupfers zurück, die ihren Ursprung im einzigartigen Zusammenspiel zwischen unterschiedlichen Anforderungen d⁹- und d¹⁰-konfigurierter Kupferatome an Koordinationsgeometrien und Ligandenfelder haben. Einkernige Systeme (z. B. in Azurin und Plastocyanin) werden dabei durch Matrixeffekte der Proteinumgebung konditioniert.^[2] Ähnlichen Einflüssen sind auch zweikernige Zentren vom Typ des Cu_A unterworfen, wobei die Kupferatome hier über Thiolat-Brücken verknüpft sind.^[3]

Der Nachbau dieser biologischen Kupferzentren mit dem Ziel der Modellierung ihrer charakteristischen Eigenschaften scheiterte in der präparativen Chemie regelmäßig an der Schwierigkeit, die natürlichen Matrixeffekte durch geeignete andere Einflüsse zu ersetzen. Beispiele dafür finden sich auch im Bereich der Modellkomplexe für das Cu_A-Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase und der N₂O-Reduktasen,^[4] die sich trotz teilweise vorhandener Gemeinsamkeiten bezüglich ihrer Koordinationszahlen und ihrer Ligandenfelder doch in Bezug auf ihre Redox Eigenschaften und das Ausmaß der Streckung ihrer zentralen {Cu₂S₂}-Rauten zum Teil sehr deutlich von den Vorbildern unterscheiden.^[5] Daneben gibt es zahlreiche weitere Beispiele für zweikernige Thiolatkomple-

xe, die in ihren Eigenschaften allerdings noch weiter von Cu_A entfernt sind.^[6]

Auf der Suche nach Lösungen für das Problem der (biologischen) Matrix-Konfektionierung^[7] haben wir neue Thiolatliganden von peralkylierten Guanidinen abgeleitet, mit deren Hilfe wir den biologischen N,S-Donorsatz komplexchemisch modellieren und gleichzeitig auch die Reorganisationsenergie entsprechender Kupferkomplexe beim Durchlaufen unterschiedlicher Metalloxidationsstufen kontrollieren wollten.

Dabei sind wir auch auf mehrkernige Komplexe mit starren Geometrien gestoßen, von denen wir annehmen müssen, dass sie nur mit sehr kleinen Verzerrungen auf Änderungen der individuellen Metalloxidationszustände antworten können.

In einer ausführlichen Studie haben wir dazu den Einfluss des Guanidin-Thiolat-Hybridliganden NGuaS[−] auf die strukturellen und redoxchemischen Eigenschaften seiner Kupferkomplexe untersucht und gefunden, dass CuSPh mit NGuaS-SGuaN nach reduktiver Spaltung der Disulfidbrücke durch Thiophenolat-Ionen den cyclischen dreikernigen Komplex $[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3]$ (**1**) mit einwertigem Kupfer bildet (Schema 1 a und Abbildung 1). **1** lässt sich elektrochemisch zu dem Monokation **1**⁺ bei −0.320 V oxidieren (Referenz Fc/Fc⁺). Die zugehörige Reduktionswelle des quasi-reversiblen Prozesses liegt bei −0.640 V. Wir konnten die elektrochemisch oxidierte Spezies nicht weiter charakterisieren, doch die Analyse einer Komplexverbindung der empirischen Formel $[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3\text{I}]$ (**11**), die wir im Zuge weiterer Un-

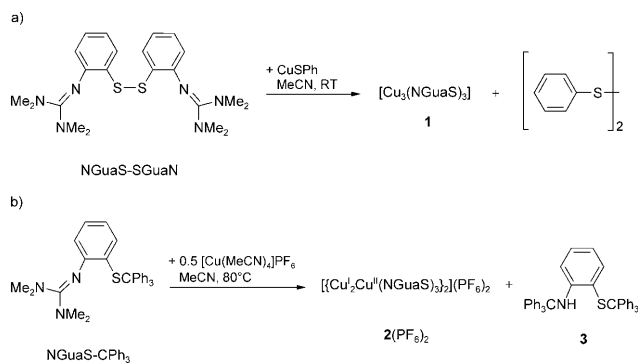
[*] Dr. A. Neuba, Dr. U. Flörke, Prof. Dr. G. Henkel
Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie, Universität Paderborn
Warburger-Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)
Fax: (+49) 5251-60-3423
E-Mail: biohenkel@uni-paderborn.de

Dr. W. Meyer-Klaucke, Dr. M. Salomone-Stagni
EMBL-Außenstelle Hamburg
Gebäude 25A, Notkestraße 85, 22603 Hamburg (Deutschland)

Dr. E. Bill, Dr. E. Bothe, P. Höfer
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die kontinuierliche Unterstützung unserer Arbeiten. A.N. dankt der Universität Paderborn für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Wir danken dem HASYLAB für die Strahlzeit an Messplatz E4 im Rahmen des Projektes I-20090150 und Dr. Dariusz A. Zajac für seine Unterstützung während der Messzeit. NGuaS = o-SC₆H₄N=C(NMe₂)₂.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201008076> zu finden.



Schema 1. Synthese von **1** (a) und **2**(PF₆)₂ (b).

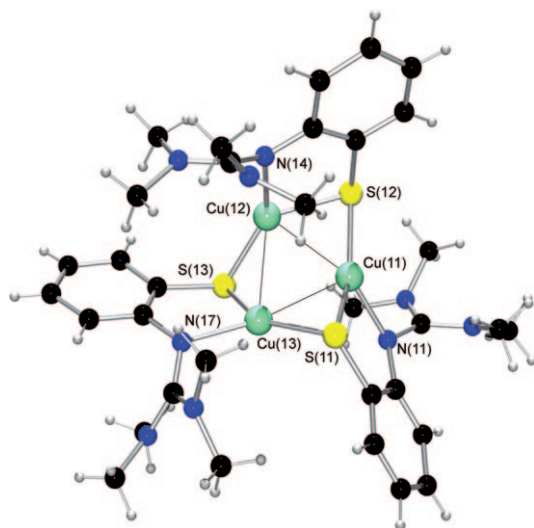


Abbildung 1. Struktur von $[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3]$ (**1**) im Kristall.

tersuchungen unter Verwendung von CuI anstelle von CuSPh erhielten, lieferte Hinweise auf ihre Struktur. **1I** (Abbildung 2) ordnet sich wie **1** im Kern zu einem stark verzerrten Cu_3S_3 -Sechsring, zeichnet sich dann aber durch drei chemisch unterscheidbare Kupferatome aus. Während es sich bei der Spezies mit dem S_2N_2 -Donorsatz und der Koordinationszahl vier um das zweiwertige Kupfer handeln sollte, sind die beiden trigonal umgebenen Kupferatome mit dem S_2N - und dem S_2I -Donorsatz einwertig. Augenscheinlich handelt es sich bei **1I** also um einen gemischtvalenten Komplex, bei dem die unterschiedlichen Metalloxidationszustände lokalisiert sind. Vermutlich sind die Verhältnisse in der elektrochemisch erzeugten Spezies **1**⁺ vergleichbar, denn der Abstand von ca. 320 mV zwischen den Redoxwellen spricht für ein chemisches Umlagerungsprodukt mit lokalisierten Cu^{I} - und Cu^{II} -Zentren.

Wie wir hier zeigen werden, handelt es sich bei der dimeren Variante von **1**⁺ um einen Komplex mit vollständiger Valenzdelokalisierung. Das Durchlaufen unterschiedlicher

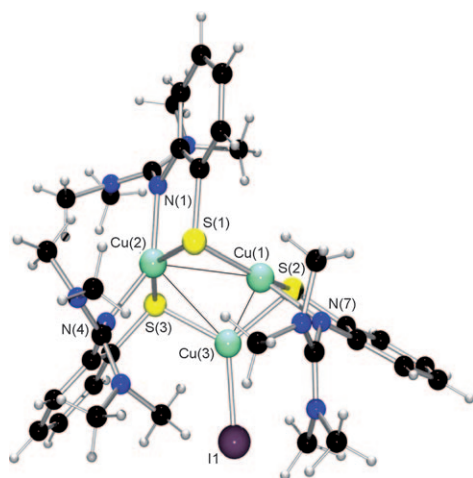


Abbildung 2. Struktur von $[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3]$ (**1I**) im Kristall.

Metalloxidationszustände ist hier aller Voraussicht nach nicht mit Umlagerungsprozessen verbunden, denn die Abstände zwischen den Redoxwellen liegen mit $\Delta E = 71$ und 75 mV ganz in der Nähe des thermodynamisch geforderten Wertes (59 mV).

$[\text{Cu}_3(\text{NGuaS})_3]$ (**1**, Abbildung 1) kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1$) mit zwei unabhängigen Molekülen im Kristall. Die Kupferatome bilden ein nahezu gleichseitiges Dreieck mit einer mittleren Kantenlänge von 2.654 Å. Sie sind durch μ_2 -S-Brücken der drei Thiolatfunktionen miteinander verknüpft und in erster Näherung verzerrt trigonalplanar koordiniert. Jedes Kupferatom ist Teil eines fünfgliedrigen Chelatrings mit einem mittleren S-Cu-N-Winkel von 88.6°. Die S-Cu-S-Winkel variieren stärker und betragen 151.5(2), 145.6(2) und 126.5(2)° für Cu(11), Cu(13) bzw. Cu(12). Die mit vergleichbaren Ligand-Donorsätzen ausgestatteten dreikernigen Komplexe $[\text{Cu}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_3]$ und $[\text{Cu}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)_3]$ haben etwas andere S-Cu-N-Chelat- und S-Cu-S-Valenzwinkel.^[8]

Wenn man nun gemäß Schema 1 b den Thioether NGuaS-CPh₃ mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ umsetzt, kann das Hexafluorophosphat-Salz des Komplexions $[\{\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NGuaS})_3\}_2]^{2+}$ (**2**) isoliert werden. Bei diesem Kation handelt es sich formal um ein Dimer der oxidierten dreikernigen Stammverbindung **1**⁺ (Abbildung 5). Der Mechanismus der Komplexbildung ist noch nicht geklärt. Wir vermuten, dass Cu^{I} zunächst eine heterolytische Spaltung der S-CPh₃-Bindung induziert und mit den dadurch gebildeten difunktionellen Guanidin-Thiolat-Ionen bereits zu mehrkernigen Komplexen – möglicherweise auch in Form der Verbindung **1** – reagiert. Im nächsten Schritt könnten Thiyl-Radikale als Zwischenstufen einer parallel dazu einsetzenden homolytischen Spaltung weiterer Thioether-Moleküle die partielle Oxidation dieser Komplexe und ihre Transformation (oder Dimerisierung) in die isolierbare gemischtvalente sechskernige Spezies **2** einleiten. Dabei würde die Umlagerung, die mit der Oxidation von **1** zu **1**⁺ einhergeht, den ersten Verknüpfungsschritt zweier Dreikernkomplexe unter Bildung einer μ_3 -S-Brücke stark begünstigen und im weiteren Verlauf zu einer Neuorientierung der Stickstoff-Donorfunktionen im resultierenden Sechskernkomplex führen.

Unterstützung findet diese Hypothese einer auch homolytisch verlaufenden Thioether-Spaltung durch den Nachweis der Verbindung **3**, die als Nebenprodukt isoliert wird und deren Existenz mit dem Auftreten und der zu vermutenden Reaktivität intermediär gebildeter Triphenylmethan-Radikale im Einklang ist (Schema 1 b).

Der höhere Oxidationszustand des Kupfers in $2(\text{PF}_6)_2$ im Vergleich zur Situation in **1** ergibt sich nicht nur indirekt aus der Ladungsbilanz im Kristall, sondern geht auch auf direktem Wege aus den Energien der Cu_K -Kanten in den jeweiligen Röntgenabsorptionsspektren hervor. Die experimentell ermittelten Werte von 8980.1 eV für **1** und von 8981.5 eV für $2(\text{PF}_6)_2$ bestätigen die aus der Kristallstrukturanalyse abgeleitete Interpretation in eindeutiger Weise. Neben der Verschiebung der Absorptionskante, die die Veränderung des Oxidationszustandes der Kupferionen reflektiert, zeigt $2(\text{PF}_6)_2$ im Vergleich zu **1** eine stärkere Ausprägung der Schulter in der Absorptionskante bei 8980 eV, was vermutlich

durch die größere Zahl an Schwefel-Donoratomen verursacht wird.

2(PF₆)₂ kann unzersetzt aus Acetonitril umkristallisiert werden. Im Kristall sind alle Kupferatome identisch, im Einklang mit einem vollständig valenzdelokalisierten Zustand.^[9] Das UV/Vis/NIR-Spektrum zeigt eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 1117 nm (Abbildung 3, schwarze

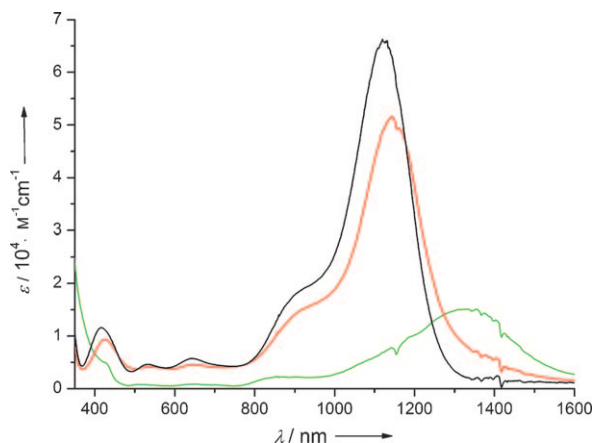


Abbildung 3. UV/Vis/NIR-Spektren von **2** (schwarz), **2^{ox}** (rot) und **2^{red}** (grün) bei –25 °C in CH₂Cl₂.

Kurve) sowie einen weiteren durch sie verdeckten Übergang bei ca. 960 nm. Die Bande bei 1117 nm hat einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 6.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und eine Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2, \text{exp.}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert bleibt weit unter dem Wert von 4130 cm^{-1} , der nach Hush für schwach gekoppelte gemischtvalente Zentren zugrunde gelegt werden muss.^[10] Damit sollte es sich hier um ein System nach Klasse III gemäß der Klassifizierung von Robin und Day^[9] handeln. Wir ordnen die beobachtete Absorptionsbande deshalb einem $\psi \rightarrow \psi^*$ -Übergang im $[\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NGuaS})_3]_2^{2+}$ -Kern zu. Der Quotient $\Delta\nu_{1/2, \text{exp.}}/\Delta\nu_{1/2, \text{ber.}}$ von 0.33 spricht für einen schnellen Elektronenübergang auf der Zeitskala von Lösungsmittelmolekül-Bewegungen.^[11] Gestützt wird unsere Interpretation durch die Tatsache, dass die Absorptionsbande bei 1117 nm keine Lösungsmittel- oder Temperaturabhängigkeit aufweist (Abbildungen S10–S12 in den Hintergrundinformationen).^[10g,h,11]

Wie der dreikernige Thiolatkomplex **1** zeichnet sich auch die dimere Variante **2** durch interessante Redox Eigenschaften aus. Das Cyclovoltammogramm in Dichlormethan (Abbildung 4) zeigt zwei reversible Ereignisse bei +0.296 V ($\Delta E = 71 \text{ mV}$) und –0.652 V ($\Delta E = 75 \text{ mV}$; alle Potentiale bezogen auf Fc/Fc⁺). Nach coulometrischen Messungen handelt es sich dabei um zwei Ein-Elektronen-Übergänge, womit wir zeigen konnten, dass sich der Stabilitätsbereich der sechskernigen Spezies vom gemischtvalenten Cu^{+1.5}-Zustand (**2^{ox}**: $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}_3^{\text{II}}(\text{NGuaS})_6]^{3+}$) über die Cu^{+1.33}-Form (**2**: $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{NGuaS})_6]^{2+}$) hin zu der reduzierten Cu^{+1.17}-Spezies (**2^{red}**: $[\text{Cu}_5^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NGuaS})_6]^{+}$) erstreckt. Für **2** kann aus der Differenz der Redoxpotentiale eine Komproportionierungskonstante K_c berechnet werden, die mit einem Wert von $10^{19.8}$ den Erwartungen für ein Klasse-III-System voll entspricht.^[10g,h,11]

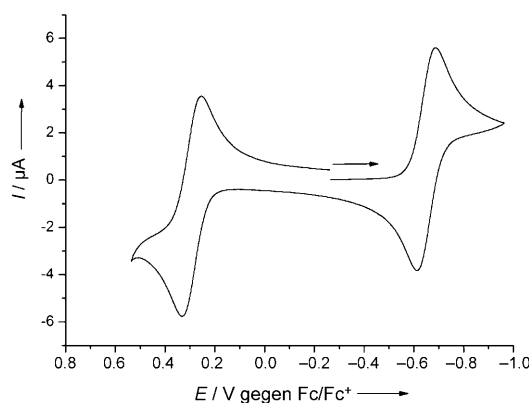


Abbildung 4. Cyclovoltammogramm von **2**(PF₆)₂ bei 25 °C in CH₂Cl₂.

Der Nachweis Kupfer-basierter Redoxprozesse lässt sich auf spektroelektrochemischem Weg erbringen. Zu diesem Zweck wurden die Komplexe **2^{ox}** und **2^{red}** bei –25 °C unabhängig voneinander aus der Stammverbindung **2** coulometrisch in quantitativer Reaktion erzeugt und anhand ihrer UV/Vis/NIR-Spektren charakterisiert (Abbildung 3).

Das Spektrum von **2^{ox}** zeigt eine intensive Absorptionsbande bei 1145 nm, die gegenüber der Bande von **2** eine etwas geringere Intensität sowie eine leichte Rotverschiebung aufweist. Bei der reduzierten Spezies **2^{red}** ist diese Bande deutlich schwächer ausgeprägt und hin zu 1332 nm verschoben. Aufgrund der großen Extinktionskoeffizienten sowie der experimentell erhaltenen und berechneten Halbwertsbreiten (**2^{ox}**: $\Delta\nu_{1/2, \text{exp.}} = 1450 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2, \text{ber.}} = 4090 \text{ cm}^{-1}$; **2^{red}**: $\Delta\nu_{1/2, \text{exp.}} = 1810 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2, \text{ber.}} = 3790 \text{ cm}^{-1}$) handelt es sich bei **2^{ox}** und **2^{red}** ebenfalls um Verbindungen der Klasse III mit $\psi \rightarrow \psi^*$ -Übergängen. Die Verbindungen **2** und **2^{ox}** geben darüber hinaus Anlass zu Schwefel-basierten LMCT-Banden bei ca. 420, 530 und 640 nm, die nach Reduktion zu **2^{red}** nur noch andeutungsweise vorhanden sind.

Nach den Ergebnissen von SQUID- und NMR-Messungen verhält sich **2**(PF₆)₂ diamagnetisch. Bei den elektrochemisch erzeugten Derivaten **2^{ox}** und **2^{red}** sollte es sich dagegen um paramagnetische Spezies handeln. Diese Annahme konnte durch EPR-Messungen (**2^{ox}**, $g_{\perp} = 2.06$ und $g_{\parallel} = 1.98$; **2^{red}**, $g_{\text{iso}} = 2.02$) bestätigt werden. Eine Hyperfeinaufspaltung ist in beiden Fällen nicht erkennbar. Wir führen diesen Umstand auf Kopplungen der Kupferkerne untereinander zurück.

Das Komplexkation **2** (Abbildung 5) selbst ist ein molekulares Rad mit einer {Cu₆S₆}-Nabe und einer virtuellen Achse. Diese Nabe besteht aus drei rautenförmigen Cu₂S₂-Einheiten, wobei sich benachbarte Rauten unter Bildung von jeweils zwei Cu-S-Bindungen miteinander verknüpft haben. Dabei entsteht ein Satz von drei weiteren {Cu₂S₂}-Rauten, die sich mit den Mitgliedern des ersten Satzes jeweils gemeinsame Cu-S-Kanten teilen. Diese Kanten verlaufen dabei in etwa parallel zu der virtuellen Achse des Rades.

Interessanterweise hat das {Cu₆S₆}-Gerüst von **2** sein strukturelles Vorbild in den Metall-Schwefel-Gerüsten von sechskernigen Sulfid-Halogenid-Komplexen des Eisens mit der Zusammensetzung $[\text{Fe}_6\text{S}_6\text{X}_6]^{3-/2-}$ (X = Cl, Br, I), für die die

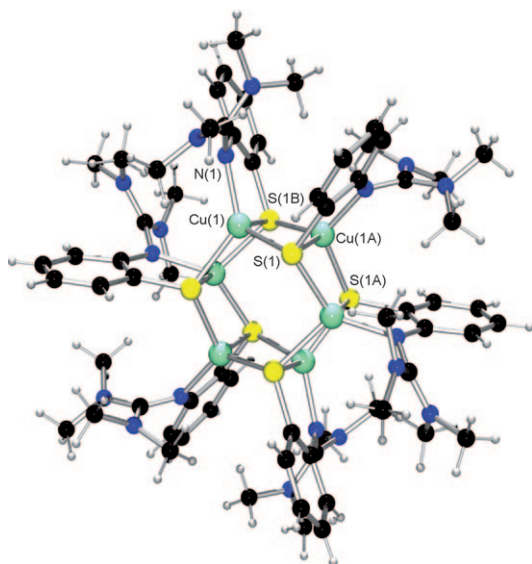


Abbildung 5. Struktur von $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{2+}$ (**2**) im Kristall.

Bezeichnung Prismen-Cluster geprägt wurde.^[12] In diesem Komplextyp befinden sich die Schwefelatome an den Ecken eines gestreckten Oktaeders, während die Metallatome sechs Ecken eines Würfels besetzen, wobei zwei Ecken längs einer Raumdiagonale frei bleiben. Die Streckung des Schwefel-Oktaeders erfolgt entlang dieser Raumdiagonale, die mit der virtuellen Achse der $\{\text{Cu}_6\text{S}_6\}$ -Nabe zusammenfällt.

Eine interessante Variante mühlradartiger Komplexe mit $\{\text{Cu}_6\text{S}_6\text{N}_6\}$ -Kernen, bei denen die Kupferatome nicht wie in **2** an sechs Ecken eines Würfels, sondern näherungsweise oktaedrisch angeordnet sind, findet man bei 1,1-difunktionellen N,S-Donorliganden.^[13] Diese Variante enthält ausschließlich einwertiges Kupfer und hat eine gegenüber **2** leicht modifizierte $\{\text{Cu}_6\text{S}_6\}$ -Nabe, bei der nun alle Cu-S-Kontakte parallel zu ihrer virtuellen Achse nicht mehr im Bereich von Bindungslängen sind. Vermutlich verhindert der sehr kleine N...S-Abstand im Liganden, dass es hier zu einer Bildung von Chelatringen kommen kann, die für **2** mit seinem 1,2-difunktionellen N,S-Donorliganden typisch sind. Interessanterweise liegt in einer kürzlich beschriebenen sechskernigen Cu^{I} -Verbindung mit 1,3-difunktionellen S,S-Donorliganden ein $\{\text{Cu}_6\text{S}_6\}$ -Kern vor, wie er in **2** beobachtet wird. Der prinzipielle Unterschied zwischen dieser Verbindung und **2** liegt – neben dem anderen Metalloxidationszustand – in der chemischen Identität und der Anordnung der weiteren exogen gebundenen Ligand-Donorfunktionen, die im ersten Fall zum gleichen Cu_3S_3 -Ring gehören wie die verbrückende Thiolat-Schwefelfunktion, im letzteren Fall dagegen nicht.^[14]

Die einzelne $\{\text{Cu}_2\text{S}_2\}$ -Einheit von **2** ist dabei ein strukturelles Modell für den Kern der Cu_A -Zentren der Cytochrom-c-Oxidase (und der N_2O -Reduktasen), wobei der Oxidationszustand der Kupferatome in der oxidierten Form 2^{ox} mit dem biologischen Vorbild in seiner oxidierten Form übereinstimmt.^[15] Das gilt auch für den Cu...Cu-Abstand, der im Modell mit ca. 2.598 Å nur geringfügig größer ist. Die Koordination der Kupferatome in der $\{\text{Cu}_2\text{S}_2\}$ -Raute wird vollständig durch die zwei N-Donorfunktionen der beiden

Guanidin-Liganden, die den Platz der beiden Histidinreste von Cu_A einnehmen, und durch zwei weitere Schwefel-Donorfunktionen aus benachbarten Rauten. Diese übernehmen hier die Rolle der Liganden aus der zweiten Koordinationssphäre von Cu_A und ersetzen damit sekundär gebundene Methionin-Schwefel- und Carbonyl-Sauerstoff-Funktionen.

Obwohl wir uns mit den terminal gebundenen Thiolatliganden chemisch etwas weiter von Cu_A entfernen, bleibt festzuhalten, dass **2** mit den Strukturmerkmalen seiner $\{\text{Cu}_2\text{S}_2\}$ -Rauten, seinem Metalloxidationszustand und seinen elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften dem biologischen Vorbild von allen bisher bekannten Verbindungen noch am nächsten kommt.^[16] Damit ist es uns erstmals gelungen, das biologische Problem der Matrix-Konfektionierung zur Erzeugung der gewünschten Redox Eigenschaften von Cu_A durch geeignete sterische Vorgaben innerhalb eines synthetischen Modellkomplexes zu lösen.

Ganz unabhängig von dieser biologisch motivierten Frage handelt es sich bei der sechskernigen Verbindung **2** mit Blick auf ihre Fähigkeit zur gestuften reversiblen Ein-Elektronen-Übertragung zwischen valenzdelokalisierten Zuständen innerhalb der dreigliedrigen Serie $[\text{Cu}_6(\text{NGuaS})_6]^{3+/2+/1+}$ um ein einzigartiges funktionales System in der Kupfer-Schwefel-Clusterchemie.

Eingegangen am 21. Dezember 2010,
veränderte Fassung am 13. Januar 2011
Online veröffentlicht am 11. April 2011

Stichwörter: Cytochrom-c-Oxidase · Enzymmodelle · Elektronentransfer · Gemischtvalente Verbindungen · Kupfer-Schwefel-Komplexe

- [1] a) *Metal Ions in Biological Systems*, Band 13 (Hrsg.: H. Sigel), Marcel Dekker, New York, **1981**; b) *Bioinorganic Chemistry of Copper* (Hrsg.: K. D. Karlin, Z. Tyeklár), Chapman and Hall, New York, **1993**; c) *Handbook of Metalloproteins*, Band 2 (Hrsg.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt), Wiley, Chichester, **2004**.
- [2] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–697, zit. Lit.
- [3] a) S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660–669; b) T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science* **1995**, *269*, 1069–1074; c) M. Wilmanns, P. Lappalainen, M. Kelly, E. Sauer-Eriksson, M. Saraste, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 11955–11959; d) K. Paraskevopoulos, S. V. Antonyuk, R. G. Sawers, R. R. Eady, S. S. Hasnain, *J. Mol. Biol.* **2006**, *362*, 55–65.
- [4] a) R. P. Houser, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101–2102; b) W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 261–271; c) R. K. Chadha, R. Kumar, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1336–1342; d) A. F. Stange, E. Waldhör, M. Moscherosch, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 115–122.
- [5] a) G. Henkel, A. Müller, S. Weißgräber, H.-F. Nolting, G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1615–1619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1488–1492; b) N. J. Blackburn, S. de Vries, M. E. Barr, R. P. Houser, W. Tolman, D. Sanders, J. A. Fee, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6135–6143.
- [6] a) Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12428–12429; b) A. I. Uraev, I. S. Vasilchenko, V. N. Ikorskii, T. A. Shestakova, A. S. Burlov, K. A. Lyssenko, V. G. Vlasenko,

- T. A. Kuzmenko, L. N. Divaeva, I. V. Pirog, G. S. Borodkin, I. E. Uflyand, M. Yu. Antipin, V. I. Ovcharenko, A. D. Garnovskii, V. I. Minkin, *Mendeleev Commun.* **2005**, *15*, 133–135; c) R. P. Houser, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., N. J. Blackburn, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10745–10746; d) S. Itoh, M. Nagagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4087–4088; e) W. Rammal, C. Belle, C. Beguin, C. Duboc, C. Philouze, J.-L. Pierre, L. Le Pape, S. Bertaina, E. Saint-Aman, S. Torelli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10355–10362; f) N. Roy, S. Sproules, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2655–2663; g) N. D. J. Branscombe, A. J. Blake, A. Marin-Becerra, W.-S. Li, S. Parsons, L. Ruiz-Ramirez, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 2573–2574; h) S. Torelli, M. Orio, J. Pecaut, H. Jamet, L. Le Pape, S. Menage, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8425–8428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8249–8252.
- [7] X. Xie, S. I. Gorelsky, R. Sarangi, D. K. Garner, H. J. Hwang, K. O. Hodgson, B. Hedman, Y. Lu, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5194–5205.
- [8] a) M. D. Janssen, J. G. Donkervoort, S. B. van Berlekom, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4752–4763; b) D. M. Knotter, G. van Koten, H. L. van Maanen, D. M. Grove, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 351–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 341–342; c) D. M. Knotter, H. L. van Maanen, D. M. Grove, A. L. Spek, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3309–3317.
- [9] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.
- [10] a) G. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444; b) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391–444; c) N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005–1023; d) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *64*, 135–157; e) B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168–184; f) C. Creutz, B. S. Brunshwig, N. Sutin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10251–10260; g) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–73; h) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424–440.
- [11] a) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129; b) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273–325; c) A. W. Bott, *Curr. Sep.* **1997**, *16*, 61–66.
- [12] a) M. G. Kanatzidis, W. R. Hagen, W. R. Dunham, R. K. Lester, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 953–961; b) W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 153–154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 150–151.
- [13] a) C. Yue, C. Yan, R. Feng, M. Wu, L. Chen, F. Jiang, M. Hong, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2873–2879; b) M. Du, R.-Q. Zou, R.-Q. Zhong, X.-U. Qiang, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1437–1439; c) E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3103–3112; d) Y. Bai, G.-J. He, Y.-G. Zhao, C.-Y. Duan, D.-B. Dang, Q.-J. Meng, *Chem. Commun.* **2006**, 1530–1532; e) L. J. Ashfield, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4121–4123; f) J. A. García-Vázquez, J. Romero, A. Sousa-Pedrares, M. L. Louro, A. Sousa, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 559–567; g) C. Wycliff, A. G. Samuelson, M. Nethaji, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5427–5434; h) C. Wycliff, D. S. Bharathi, A. G. Samuelson, M. Nethaji, *Polyhedron* **1998**, *18*, 949–958; i) S. Kitagawa, M. Munakata, H. Shimono, S. Matsuyama, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2105–2109.
- [14] R. C. Luckay, X. Sheng, C. E. Strasser, H. G. Raubenheimer, D. A. Safin, M. G. Babakina, A. Klein, *Dalton Trans.* **2009**, 4646–4652.
- [15] P. M. H. Kroneck, W. A. Antholine, J. Riester, W. G. Zumft, *FEBS Lett.* **1989**, *248*, 212–213.
- [16] In der Literatur wurde ein Komplex mit einem Cu-S-Gerüst aus acht kantenverknüpften {Cu^I₂S₂}-Rauten beschrieben, die sich wie in **2** cyclisch symmetrisch um eine lokale Achse anordnen (T. Kawamoto, N. Ohkoshi, I. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Chem. Lett.* **1997**, 553–554). Neuere Untersuchungen an einer peripher modifizierten Variante ergaben für die Kupferatome eine mittlere Oxidationsstufe von +1.125, die sich elektrochemisch auf +1.25 erhöhen und auf +1.00 senken lässt. Die von uns erreichte mittlere Oxidationsstufe von +1.5 konnte allerdings nicht realisiert werden (T. Kawamoto, M. Nishiwaki, M. Nishijima, K. Nozaki, A. Igashira-Kamiyama, T. Konno, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9842–9845).