

Eine reversible halogeninduzierte Kupfer(I)-Disulfid-Kupfer(II)-Thiolat-Umwandlung**

Adam Neuba, Roxana Haase, Wolfram Meyer-Klaucke, Ulrich Flörke und Gerald Henkel*

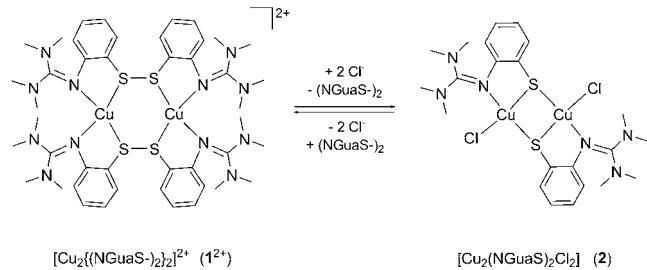
Professor Bernhard Lippert zum 65. Geburtstag gewidmet

Synthetische Kupfer-Schwefel-Komplexe sind seit der Entdeckung schwefelhaltiger Kupfer-Metalloproteine im Blickpunkt der Komplexchemie.^[1] Chemisch und spektroskopisch reizvoll sowie biologisch relevant ist vor allem die Kombination aus Kupfer(II) und potenziell reduzierenden Thiolat-Liganden wie etwa dem Cystein-Liganden im Cu_A-Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase und N₂O-Reduktase.^[2] Trotz intensiver Bemühungen sind synthetische Kupfer(II)- oder gemischtvalente Kupfer(I/II)-Thiolat-Komplexe mit biomimetischem Modellcharakter eine in der Komplexchemie selten anzutreffende Kombination.^[3]

Dieser Umstand hängt damit zusammen, dass nur eine geeignete Koordinationsumgebung die übliche Elektronen-transfer-Reaktion zu Cu^I-Verbindungen und entsprechenden Organodisulfiden unterbindet. Nun ist aber die gezielte und reversible Oxidation von Thiolen/Thiolaten zu Organodisulfiden (z.B. Cystein zu Cystin) eine der wichtigsten Basisreaktion vieler biologischer Abläufe, zu denen auch die Bildung von Disulfidbrücken in Peptiden und Proteinen gehört. Daneben zählt das Reaktionssystem Thiol-Disulfid zu den wichtigen Elektronenlieferanten/-speichern für zahlreiche Redoxprozesse in biologischen Systemen und macht es damit zu unverzichtbaren Bestandteilen von elementaren Regulationsprozessen bei der Signalübertragung und der Enzymaktivität.^[4] Dessen ungeachtet sind Disulfid-Thiolat-Redoxprozesse im anorganischen Kontext weitgehend unerforscht, obwohl sie schon vor über 50 Jahren unter Beteiligung von Kupfer(II)-Ionen anhand kinetischer Studien diskutiert und experimentell untersucht worden sind.^[5] In jüngster Zeit folgten weitere Berichte zu diesem Thema,^[6] und 2002 wurde ein bisher einzigartiges Modellsystem beschrieben, mit dem es gelingt, das Thiolat-Disulfid-Gleichgewicht unter Beteili-

gung von Kupfer reversibel und vollständig von der einen auf die andere Seite zu schieben.^[3a] Dieser überraschende Befund deutet auf ein enormes und bislang noch weitgehend unentdecktes Potenzial derartiger Reaktionssysteme mit Blick auf neuartige Elektronenquellen und -senken hin, das uns zu weitergehenden Untersuchungen motiviert hat.

Wir berichten hier über eine bisher noch unbekannte Chlorid-induzierte Disulfid-Thiolat-Umwandlung, die von dem Kupfer(I)-Disulfid-Komplexkation [Cu^I₂(NGuaS₋)₂]²⁺ (**1**²⁺) zu der elektroneutralen Kupfer(II)-Thiolat-Variante [Cu^{II}₂(NGuaS)₂Cl₂] (**2**) führt. Beide Verbindungen (**1**²⁺ als **1**·[OTf]₂) konnten kristallographisch charakterisiert werden. Die vorgeschlagenen Oxidationszustände der Cu-Ionen wurden durch K-Kanten-Messungen bestätigt. Die Rückreaktion gelingt dabei durch geeigneten Entzug der Chloridligan- den aus dem entsprechenden Thiolatkomplex (Schema 1).



Schema 1. Reversible halogeninduzierte Disulfid-Thiolat-Umwandlung.

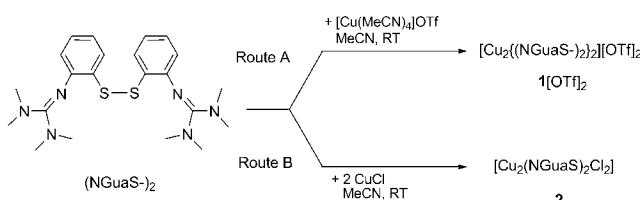
Bei Untersuchungen zum Einfluss von polyfunktionellen Liganden mit Guanidin- und Schwefel-Donorfunktionen auf strukturelle und redoxchemische Eigenschaften von Kupferkomplexen konnte wir kürzlich das Disulfid 2',2'-(2,2'-Dithiodiphenyl)bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) ((NGuaS₋)₂) gewinnen.^[3k,7] Die Vereinigung von [Cu(MeCN)₄]OTf mit einer gelben Suspension von (NGuaS₋)₂ im Verhältnis 1:1 in Acetonitril führte zu einer tiefroten Lösung, aus der nach Filtration und Begasung mit Diethylether im Verlauf von einer Woche rote Kristalle der Zusammensetzung [Cu^I₂(NGuaS₋)₂][OTf]₂ (**1**[OTf]₂) ausfielen (Schema 2, Route A).

Bei der kationischen Komponente **1**²⁺ handelt es sich um ein Helicat^[9] des einwertigen Kupfers. In dem zweisträngig zweikernigen Komplexkation sind beide Disulfidliganden chelatartig über die Schwefelatome an beide Cu^I-Atome gebunden. Im Zentrum dieser Verbindung gibt es einen hete-

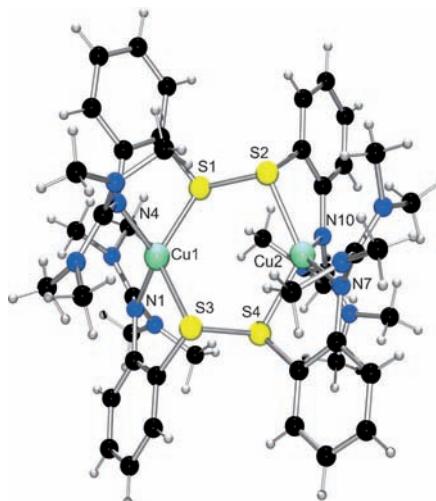
[*] Dr. A. Neuba, Dr. R. Haase, Dr. W. Meyer-Klaucke, Dr. U. Flörke, Prof. Dr. G. Henkel
Fakultät für Naturwissenschaften, Department Chemie
Universität Paderborn
Warburger Straße 100, 33098 Paderborn (Deutschland)
E-Mail: biohenkel@uni-paderborn.de

[**] 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 ein Promotionsstipendium. R.H. dankt der Evonik-Stiftung für ein Promotionsstipendium. Wir danken dem HASYLAB/DESY für die Strahlzeit im Rahmen des Projektes I-20090150 und Dr. Edmund Welter und Dr. Dariusz A. Zajac für die Unterstützung während der Messzeiten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102714> zu finden.

**Schema 2.** Synthese von $1[\text{OTf}]_2$ und 2 .

rocyclischen Sechsring, der aus vier Schwefel- und zwei Kupferatomen in einer „Twist“-Konformation vorliegt (Abbildung 1).

**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Komplexkations 1^{2+} im Kristall.

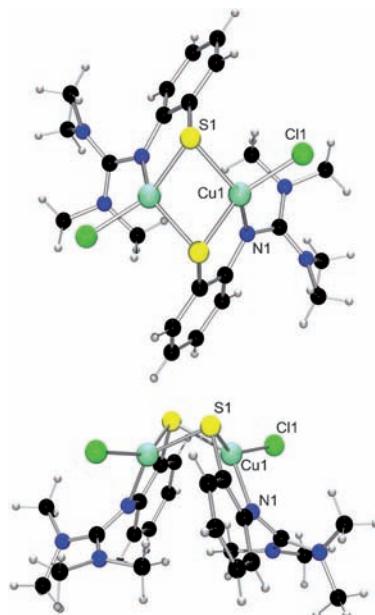
Die beiden an jedes Kupferatom geknüpften Schwefelatome beteiligen sich an einer tetraedrischen Koordinationsphäre, zu der noch zwei weitere Stickstoffatome gehören. Die Cu-S-Bindungslängen liegen bei durchschnittlich 2.288 Å mit mittleren S-Cu-S- und N-Cu-N-Bindungswinkeln von 125.1 bzw. 132.2° und sind mit entsprechenden Werten für literaturbekannte zweikernige Kupfer(I)-Disulfid-Komplexe vergleichbar.^[3j,6a-c,8]

Das UV/Vis-Spektrum von $1[\text{OTf}]_2$ in Dichlormethan zeichnet eine intensive Absorptionsbande bei 417 nm ($\varepsilon = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aus (Abbildung 4, rote Linien). Möglicherweise handelt es sich bei ihr um einen $\text{Cu}^{\text{l}} \rightarrow \text{S}$ -MLCT-Übergang.^[8a-c]

Das ESI-MS-Spektrum von $1[\text{OTf}]_2$ in Dichlormethan zeigt ein intensives Signal bei m/z 507.1, das aufgrund der Isotopenverteilung von dem Fragment $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{NGuaS})_2]^+$ stammen könnte, welches als „Monomer“ des zweiwertigen Komplexkations 1^{2+} anzusehen ist. Eine andere Möglichkeit könnte als $[\text{Cu}^{\text{III}}(\text{NGuaS})_2]^+$ formuliert werden.

Eine Kupfer-zentrierte elektrochemische Oxidation des Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln konnten wir bis zu einem Potential von +1.2 V (Referenz: Ag/AgNO₃; Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) nicht beobachten.

Parallel zu der Synthese von 1^{2+} führte die Umsetzung von $(\text{NGuaS})_2$ mit CuCl anstelle von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ in Acetonitril im Verhältnis 1:0.5 zu einer blauen Suspension (Schema 2, Route B). Aus der filtrierten Lösung wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether innerhalb weniger Tage tief dunkelblaue Kristalle von $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{NGuaS})_2\text{Cl}_2]$ (**2**) erhalten. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die reduktive Spaltung des eingesetzten Disulfids und die Bildung einer Kupfer(II)-Thiolat-Spezies. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein gefalteter Vierring aus alternierend angeordneten Kupfer- und Schwefelatomen. Wie in 1^{2+} sind die Kupfer-Zentren hier von vier Liganden umgeben, allerdings stärker verzerrt und unter Beteiligung eines Chloridsubstituenten (Abbildung 2). Die N-Cu-S- und Cl-Cu-S-Bindungs-

**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **2** im Kristall.

winkel liegen im Bereich von 141.69(5) bis 145.39(2)°. Die Verzerrung aus der für Tetraeder idealtypischen Geometrie führt in die Richtung einer planar-quadratischen Koordination. Die Cu_2S_2 -Einheit enthält zwei längere und zwei kürzere Cu-S-Bindungen (im Mittel 2.220 bzw. 2.336 Å). Die Cu-S-Cu- und S-Cu-S-Valenzwinkel liegen bei 73.69(2) bzw. 88.96(3)°. Durch die relativ starke Faltung des Vierrings entlang der S-S-Achse (57.8°) entsteht eine charakteristische „Schmetterlings“-Struktur (Abbildung 2, unten).

Die Positionen der Cu-K-Absorptionskanten unterscheiden sich für 1^{2+} und **2** um 1.59 eV und bestätigen damit unsere Annahme, dass es sich bei **2** um einen Komplex des zweiwertigen Kupfers handelt (Abbildung 3). Die Schulter in der Absorptionskante von 1^{2+} ist typisch für Cu^{l} -Verbindungen, während die Verschiebung des ersten Minimums nach der Absorptionskante von ca. 9020 eV nach ca. 9028 eV auf eine Änderung des mittleren Ligandenabstandes hindeutet. Hier manifestiert sich die Bindung der Chloridliganden (Abbildung S10 in den Hintergrundinformationen).

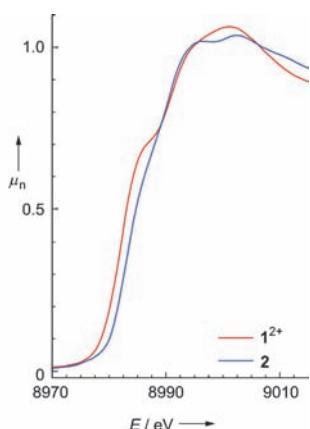


Abbildung 3. Cu-K-Kanten (XANES-Bereiche) von $\mathbf{1}^{2+}$ und $\mathbf{2}$.

Lösungen von $\mathbf{2}$ in Dichlormethan sind intensiv blau gefärbt. Das UV/Vis-Spektrum ist durch zwei intensive S \rightarrow Cu II -LMCT-Übergänge bei 590 nm ($\varepsilon = 6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 708 nm ($\varepsilon = 8400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine schwächere S \rightarrow Cu II -Bande bei 419 nm ($\varepsilon = 4600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) geprägt (Abbildung 4, blaue Linien).^[3j,10] Vergleichswerte dazu sind in der Literatur nicht zu finden, da die bekannten zweikernigen Thiolat-verbrückten Komplexe davon abweichende Chromophore haben.^[3a-g]

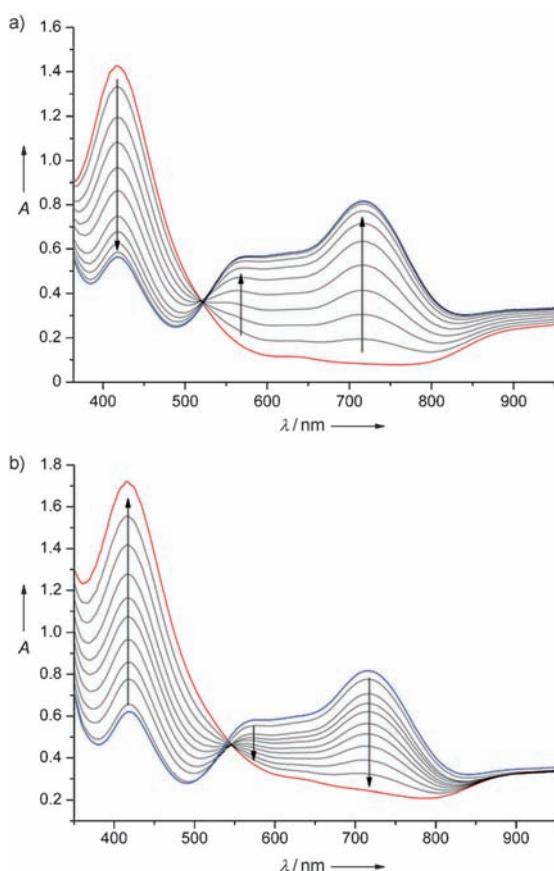


Abbildung 4. Spektroskopische Titrationen (CH_2Cl_2 , -40°C). a) Von $\mathbf{1}^{[\text{OTf}]_2}$ (rot) mit Et_4NCl zu $\mathbf{2}$ (blau). b) Von $\mathbf{2}$ (blau) mit AgBF_4 zu $\mathbf{1}^{[\text{BF}_4]_2}$ (rot).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\mathbf{2}$ zeigt scharfe Protonensignale, was auf eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Cu II -Atome hindeutet, die auch durch SQUID-Messungen bestätigt werden konnte. Es gelingt nicht, den Komplex elektrochemisch bis hinunter zu einem Potential von -2 V auch bei Variation des Lösungsmittels in eine gemischtvalente $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}]$ - oder in eine reine Cu $^{\text{I}}$ -Form zu überführen. Wir führen diesen Umstand auf die starke Faltung der Cu_2S_2 -Raute zurück, da alle bisher bekannten Beispiele für valenzdelokalisierte gemischtvalente Kupfer-Komplexe planare Gerüste haben.^[2,3h,k,11]

Eine Reduktionswelle bei -2.2 V (Referenz: Ag/AgNO₃) lässt sich nicht eindeutig zuordnen; als Alternative zu einem ligandbasierten Prozess käme auch eine metallzentrierte Reduktion infrage (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Die Reduktion des Kupfers in $\mathbf{2}$ gelingt jedoch auf chemischem Wege, wenn die Chlorid-Ionen mit Silber(I)-tetrafluoroborat oder Silber(I)-trifluormethansulfonat aus dem System entfernt werden. Dann kommt es zu einer intramolekularen Verschiebung von zwei Elektronen von den Thiolatliganden auf das Kupfer unter Bildung des Disulfids $\mathbf{1}^{2+}$. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass man vor dieser Reaktion weitere Disulfidmoleküle hinzugibt, die im Reaktionsprodukt für die verloren gegangenen Chloridsubstituenten und Thiolatbrücken einspringen.

Der direkte Weg von $\mathbf{1}^{2+}$ nach $\mathbf{2}$ ist ebenfalls möglich und eröffnet sich, wenn $\mathbf{1}^{[\text{OTf}]_2}$ mit Et_4NCl in Dichlormethan umgesetzt wird. Diese Reaktion führt zu einer tiefblauen Lösung, aus der nach mehreren Tagen blaue Kristalle der Verbindung $\mathbf{2}$ erhalten werden. Um die Verschiebung der Elektronen vom Disulfid auf das Kupfer im Verlauf der Umwandlung von $\mathbf{1}^{2+}$ in $\mathbf{2}$ eindeutig zu charakterisieren, wurden Lösungen von $\mathbf{1}^{[\text{OTf}]_2}$ zunächst mit Et_4NCl titriert und der Reaktionsverlauf spektroskopisch verfolgt (Abbildung 4a). Die schrittweise Abnahme der Absorptionsbande bei 417 nm der Ausgangsverbindung geht dabei mit der Herausbildung der charakteristischen Banden bei 419, 590 und 708 nm für die Verbindung $\mathbf{2}$ einher. Die Reversibilität dieser Reaktion zeigt sich darin, dass bei Rücktitration mit AgBF_4 wieder $\mathbf{1}^{2+}$ entsteht (Abbildung 4b).

Die Existenz eines isosbestischen Punktes bei der Titration von $\mathbf{1}^{2+}$ mit Et_4NCl (Abbildung 4a) deutet an, dass keine weiteren Zwischenstufen oder Nebenprodukte gebildet werden. Für die umgekehrte Reaktion (Abbildung 4b) gilt vermutlich das gleiche, wobei es wegen der Bildung von festem AgCl zu keinem sauber ausgebildeten isosbestischen Punkt kommen kann.

Die von uns beobachtete Elektronenverschiebung wird nicht nur von Chlorid-Ionen getrieben, sondern findet auch statt, wenn $\mathbf{1}^{2+}$ mit Et_4NBr umgesetzt wird. Dabei gelangt man zu dem entsprechenden Bromderivat $[\text{Cu}_2(\text{NGuaS})_2\text{Br}_2]$, dessen Eigenschaften sich kaum von der chlorhaltigen Stammverbindung unterscheiden.^[12]

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen sind wir in Bereiche der synthetischen Kupfer-Thiolat-Chemie vorgestossen, die das einzigartige Potenzial des Kupfers als Redoxvermittler nicht nur in biomimetischen Systemen eindrucksvoll unterstreichen. Obwohl die von uns entwickelten Kom-

plexen keine direkte biologische Bedeutung haben, lassen sich doch klare Parallelen zu biologisch relevanten Systemen erkennen, bei denen die Proteimatrix einen ähnlichen Einfluss auf das Redoxverhalten ausübt wie der spezifische Zuschnitt der Liganden im synthetischen Komplex.

Experimentelles

Spektrochemische Titrationen wurden mit dem Spektrometer Lambda 45 der Firma PerkinElmer in Kombination mit einer faser-optischen Tauchsonde der Firma Hellma durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Kernresonanzspektrometer Avance (500 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem vario MICRO Cube der Firma Elementar, die ESI-Messungen mit dem Spektrometer Bruker Esquire 3000 und die temperaturabhängigen magnetischen Messungen mit einem SQUID Magnetometer (Quantum Design MPMS-7) bei 1 T durchgeführt. Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde folgender Messzellestand verwendet: EG&G Potentiostat/Galvanostat Model 273A, Ag/0.01 M AgNO_3 -Referenzelektrode, Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode ($d = 2$ mm), Platin-Gegenelektrode. Als Leitelektrolyt wurde $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ bzw. $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ verwendet. Alle Synthesen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entgast und absolutiert.

1[OTf]₂: Die Umsetzung von $(\text{NGuaS})_2$ ^[3k,7] (1.1 mmol, 488 mg) mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{OTf}$ ^[13] (1 mmol, 376 mg) in 10 mL MeCN führte zu einer dunkelroten Lösung, die 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde der Komplex mit ca. 70 mL Diethylether gefällt. Der isolierte rote Feststoff wurde mit 20 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.1 g (85%). Rote Einkristalle wurden durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die abgekühlte und filtrierte Mutterlauge erhalten.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , RT): λ_{max} (ϵ) = 417 (8000), 286 (32400), 235 nm (64200 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, TMS): $\delta = 2.64$ (48 H, CH_3), 6.75 (1 H, CH), 7.14 (1 H, CH), 7.56 (1 H, CH), 7.70 ppm (1 H, CH). ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z : 507.1 [$\text{Cu}(\text{NGuaS})_2$]⁺. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056w$, 2927w, 2879w, 2800w, 1560m (v (C=N)), 1525vs (v (C=N)), 1457s, 1396s, 1268s, 1155m, 1029s, 856w, 808w, 754w, 636 s, 518w cm^{-1} . Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6$: C 42.03, H 4.91, N 12.79, S 14.64; gef.: C 41.67, H 4.91, N 12.68; S 14.76.

2: Die Umsetzung von $(\text{NGuaS})_2$ (0.5 mmol, 222 mg) mit CuCl (1 mmol, 99 mg) in 10 mL MeCN führte zu einer Suspension mit blauem Feststoff. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 30 min. am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Komplex mit ca. 70 mL Diethylether gefällt. Der isolierte blaue Feststoff wurde mit 20 mL Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.57 g (90%). Einkristalle von **2** wurden durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Acetonitril-Lösung oder durch Gasphasendiffusion von Diethylether in die abgekühlte Mutterlauge erhalten.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , RT): λ_{max} (ϵ) = 708 (8400), 590 (6300), 419 (4600), 275 (25200), 243 nm (28100 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, TMS): $\delta = 2.79$ (12 H, CH_3), 6.48 (1 H, CH), 6.81 (1 H, CH), 7.06 (1 H, CH), 7.43 ppm (1 H, CH). ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z : 607.04 [$M - \text{Cl}$]⁺. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050w$, 2195m, 2861m, 2784w, 1585s (v (C=N)), 1509vs, 1442s, 1394vs, 1321s, 1290m, 1228m, 1164m, 1033m, 860m, 808m, 742m, 686w, 449m cm^{-1} . Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_8\text{S}_2$: C 41.12, H 5.02, N 13.08, S 9.98; gef.: C 40.91, H 5.06, N 13.13, S 9.90.

Röntgenstrukturanalyse: Bruker-AXS SMART APEX CCD-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 120(2)$ K. Datenreduktion und Absorptionskorrekturen wurden mit SAINT und SADABS durchgeführt.^[14] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisierten Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen mit

dem Reitermodell und isotropen Auslenkungsparametern $U = 1.5 U_{\text{iso}}(\text{Methyl-C})$ oder $1.2 U_{\text{iso}}(\text{C})$ verfeinert.

1[OTf]₂: $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6$, $M_r = 1314.53$, orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Aba}2$, $a = 37.270(4)$, $b = 28.138(3)$, $c = 11.7614(14)$ Å, $V = 12.334(2)$ Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.416$ g cm⁻³, $F(000) = 5440$, $\mu = 0.964$ mm⁻¹, 48739 Reflexe mit $1.09^\circ \leq \theta \leq 27.88^\circ$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL),^[14] Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung^[14] basierend auf F^2 mit 14645 unabhängigen Reflexen ($R_{\text{int}} = 0.0996$). Eines der beiden Triflat-Anionen in der asymmetrischen Einheit konnte wegen starker Fehlordnung nicht mit zufriedenstellender Geometrie verfeinert werden, die Behandlung des Datensatzes mit der SQUEEZE-Option aus PLATON^[15] führte dann zu problemloser Verfeinerung. 647 Parameter, $R1 (I > 2\sigma(I)) = 0.073$, $wR2$ (alle Daten) = 0.144. Min./max. Restelektronendichte $-0.73/0.80$ e Å⁻³.

2: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{S}_2$; $M_r = 642.64$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 21.456(3)$, $b = 6.9394(9)$, $c = 20.219(3)$ Å, $\beta = 117.037(2)^\circ$, $V = 2681.5(6)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.592$ g cm⁻³, $F(000) = 1320$, $\mu = 1.965$ mm⁻¹, 11398 Reflexe mit $2.13^\circ \leq \theta \leq 27.86^\circ$. Strukturlösung und Verfeinerung wie für **1**[OTf]₂ mit 3190 unabhängigen Reflexen ($R_{\text{int}} = 0.049$), 154 Parameter, $R1 (I > 2\sigma(I)) = 0.034$, $wR2$ (alle Daten) = 0.082. Min./max. Restelektronendichte $-0.37/0.88$ e Å⁻³.

CCDC-809966 (**1**[OTf]₂) und -809965 (**2**) enthalten 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 erhältlich.

Röntgenabsorptionspektroskopie: Aufbau, Durchführung und Auswertung der Messungen erfolgten wie in Lit. [16] beschrieben. Proben wurden mit BN homogenisiert und in Transmission bei Raumtemperatur vermessen.

Eingegangen am 19. April 2011,
veränderte Fassung am 14. September 2011
Online veröffentlicht am 10. Januar 2012

Stichwörter:

Bioanorganische Chemie ·
Disulfid-Thiolat-Umwandlung · Kupfer ·
Kupfer-Schwefel-Komplexe · Strukturaufklärung

- [1] a) *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 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) C. Belle, W. Rammal, J.-L. Pierre, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 1929–1936; d) W. B. Tolman, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, 11, 261–271, zit. Lit.
- [2] 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. Saaraste, *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; e) 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; f) 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.
- [3] 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) R. P. Houser, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2101–2102; i) 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; j) R. T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M. N. Potenza, J. A. Potenza, H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5203–5215, zit. Lit.; k) A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4596–4600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4503–4507.
- [4] a) C. Jacob, G. I. Giles, N. M. Giles, H. Sies, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4890–4907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4742–4758, zit. Lit.; b) C. S. Sevier, C. A. Kaiser, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2002**, *3*, 836–847; c) H. F. Gilber, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1990**, *63*, 69–172; d) L. E. S. Netto, M. A. de Oliveira, G. Monteiro, A. P. D. Demasi, J. R. R. Cussiol, K. F. Discola, M. Demasi, G. M. Silva, S. V. Alves, V. G. Faria, B. B. Horta, *Comp. Biochem. Physiol. Part C* **2007**, *146*, 180–193.
- [5] A. G. Lappin, A. McAuley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1606–1609, zit. Lit.
- [6] a) N. Desbenoît, E. Galardon, Y. Frapart, A. Tomas, I. Artaud, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8637–8644; b) H. Seko, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto, T. Konno, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1962–1964; c) E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, J. R. Price, J. A. Zampese, *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1334–1341; d) P. A. Stenson, A. Board, A. Marin-Becerra, A. J. Blake, E. S. Davies, C. Wilson, J. McMaster, M. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2564–2576.
- [7] A. Neuba, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, o4661–o4661.
- [8] a) T. Ottersen, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1904–1911, zit. Lit.; b) L. G. Warner, T. Ottersen, K. Seff, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2819–2826; c) T. Ohta, T. Tachiyama, K. Yoshizawa, T. Yamabe, T. Uchida, T. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4358–4369; d) T. Osako, Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8087–8097; e) S. Itoh, M. Nagagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4087–4088; f) D. Carrillo, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 137–169; g) C. K. A. Gregson, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 3674–3682.
- [9] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8924–8956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8794–8824; c) L. M. Greig, D. Philp, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 287–302; d) C. Piguet, G. Bernardelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.
- [10] S. Mandal, G. Das, R. Singh, R. Shukla, P. K. Bharadwaj, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *160*, 191–235.
- [11] a) D. W. Randall, D. G. Gamelin, L. B. LaCroix, E. I. Solomon, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2000**, *5*, 16–19; b) S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2885–2893, zit. Lit.
- [12] Inzwischen konnten wir nach der Umsetzung von CuBr mit $(\text{NGuaS})_2$ im Verhältnis 1:0.5 in MeCN ebenfalls den Kupfer(II)-Thiolat-Komplex $[\text{Cu}_2(\text{NGuaS})_2\text{Br}_2]$ isolieren und röntgenographisch charakterisieren. Die Molekülstruktur sowie die spektroskopische Signatur sind vergleichbar mit den Daten von 2.
- [13] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumbliss, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90–92.
- [14] Bruker, SMART (Version 5.62), SAINT (Version 6.02), SHE-LXTL (Version 6.10) und SADABS (Version 2.03). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, **2002**.
- [15] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [16] S. Herres-Pawlis, S. Binder, A. Eich, R. Haase, B. Schulz, G. Wellenreuther, G. Henkel, M. A. Rühausen, W. Meyer-Klaucke, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8678–8682.