

5 min auf 850 °C erwärmt, 10 min bei dieser Temperatur belassen, dann in 3 h langsam auf 1540 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde in 53 h auf 1200 °C und dann in 15 h auf 900 °C abgekühlt. Am Ende wird das Produkt auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Zusammensetzung von $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ wurde in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse (Ce, Si) bestätigt. Die Abwesenheit von Wasserstoff wurde IR-spektroskopisch (N-H-Bande) überprüft.

Eingegangen am 4. September 1998 [Z12378]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 357–359

Stichwörter: Festkörperchemie • Materialwissenschaften • Nitridosilicate • Silicium • Strukturaufklärung

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**, S. 14–51.
- [2] L. W. Finger, R. M. Hazen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 561.
- [3] R. M. Hazen, R. T. Downs, L. W. Finger, *Science* **1996**, 272, 1769.
- [4] D. K. Swanson, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* **1983**, 68, 581.
- [5] L. W. Finger, R. M. Hazen, B. A. Fursenko, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1389.
- [6] T. Gasparik, J. B. Parise, B. A. Eiben, J. A. Hriljac, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 1269.
- [7] D. M. Poojary, R. B. Borade, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 106.
- [8] K. Königstein, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1213.
- [9] A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2957.
- [10] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.
- [11] S. Hampshire in *Materials Science and Technology, Vol. 11* (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), VCH, Weinheim, **1994**, S. 119.
- [12] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1154.
- [13] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.*, im Druck.
- [14] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 224, 232.
- [15] Eine direkte Differenzierung zwischen O und N im $[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]^{48-}$ -Gerüst ist wegen der sehr ähnlichen Streufaktoren beider Elemente röntgenographisch nicht möglich. Unter der Annahme, daß ausschließlich Ce^{3+} -Ionen vorliegen, ergaben jedoch MAPLE-Rechnungen^[26] sowie Valenzsummen-Abschätzungen nach dem Bond-length/bond-strength-Konzept^[27] mit hoher Präferenz das Vorliegen von SiN_6 -Oktaedern. In den $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern konnte keine eindeutige Differenzierung zwischen N und O erreicht werden. Falls beide Elemente nicht sogar statistisch auf den jeweiligen Lagen verteilt sind, wie es in vielen Si-Al-O-N-Verbindungen der Fall ist (Lit. [28, 29], zit. Lit.), werden experimentell gesicherte Erkenntnisse über die Verteilung von N und O von Neutronenbeugungsuntersuchungen zu erwarten sein. Besonders aufschlußreich zur Identifizierung und Differenzierung der $\text{SiO}_{(4-x)}\text{N}_x$ -Tetraeder ($0 \leq x \leq 4$) wären auch ^{29}Si - und ^{15}N -MAS-NMR-Untersuchungen.^[14, 29] Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ erscheinen solche Untersuchungen jedoch wenig aussichtsreich.
- [16] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535.
- [17] K. Köllisch, W. Schnick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Kristallstrukturdaten: $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$: $Pa\bar{3}$, $a = 1540.36(9)$ pm, $Z = 4$, Stoe-IPDS, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $F(000) = 5640.0$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.04$ mm⁻¹, 16170 gemessene Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$, 1165 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, numerische Absorptionskorrektur (HABITUS), $R_{\text{int}} = 0.1073$, die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL, V5.03) gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 mit allen Daten anisotrop verfeinert, 105 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0353$ für $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, $wR2 = 0.0859$, $\text{GOF} = 1.085$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-380184 angefordert werden.
- [19] J. A. Alonso, I. Rasines, J. L. Soubeyroux, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4768.
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 543.

- [21] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2651.
- [22] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, 1, 59.
- [23] Ein seltenes Beispiel für ein Silicat mit SiO_5 -Baugruppen ist unter Hochdruckbedingungen synthetisierbares CaSi_2O_5 ; R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, T. F. Fliervoet, *Nature* **1996**, 384, 441.
- [24] In Rutil-analogem Stishovit $[\text{Si}^{6+}\text{O}_2^{3-}]$ ist Sauerstoff allerdings von drei Si-Atomen koordiniert.
- [25] Zur Beschreibung des HF-Ofens siehe Lit. [13] und T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037.
- [26] a) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95; b) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [27] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192.
- [28] P. L. Wang, P.-E. Werner, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 1925.
- [29] A. Koroglu, D. C. Apperley, R. K. Harris, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1031.

Ein paramagnetischer Kupfer(III)-Komplex mit oktaedrischem $\text{Cu}^{\text{III}}\text{S}_6$ -Koordinationspolyeder**

Carsten Krebs, Thorsten Glaser, Eckhard Bill, Thomas Weyhermüller, Wolfram Meyer-Klaucke und Karl Wieghardt*

In den meisten Lehrbüchern der Anorganischen Chemie^[1] wird zur Koordinationschemie des Kupfers in der „ungewöhnlichen“, d. h. seltenen Oxidationsstufe + III mit d^8 -Elektronenkonfiguration festgestellt, daß es zwar mehrere – auch strukturell charakterisierte – diamagnetische, quadratisch-planare Komplexe gibt, aber nur einen paramagnetischen ($S = 1$) mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie: $\text{K}_3[\text{Cu}^{\text{III}}\text{F}_6]$.^[2] Wir berichten hier über die Synthese sowie die molekulare und elektronische Struktur eines neuen paramagnetischen Cu^{III} -Komplexes mit oktaedrischem $\text{Cu}^{\text{III}}\text{S}_6$ -Koordinationspolyeder.

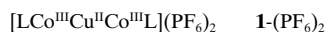
Es ist bekannt, daß Thiolatliganden das $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxpotential stark verringern^[3] und so Metallionen in hohen formalen Oxidationsstufen stabilisieren können. Die mögliche Erzeugung von Thiylradikalkomplexen darf aber a priori nicht außer acht gelassen werden. Es muß also zwischen den beiden Elektronenstrukturen eines Cu^{II} -Thiylradikalkomplexes und einer echten Cu^{III} -Thiolatverbindung sorgfältig – möglichst experimentell – unterschieden werden.

Die Umsetzung von $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$,^[4] in dem L^{3-} das sechszählige, makrocyclische Anion 1,4,7-Tris(4-tert-butyl-2-sulfidobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan ist, mit $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2:1) in

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. C. Krebs, Dr. T. Glaser, Dr. E. Bill, Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-3063951
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de
Dr. W. Meyer-Klaucke
EMBL-Outstation Hamburg
Gebäude 25A, Notkestraße 85, D-22603 Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Methanol ergibt nach Zugabe von NaPF_6 rote Kristalle des dreikernigen Komplexes **1**-(PF_6)₂. Dessen Einelektronenoxi-



dation in Aceton mit $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{tacn})_2](\text{ClO}_4)_3$ [5] (1 Äquiv.; tacn = 1,4,7-Triazacyclononan) und Zugabe von NaClO_4 führen zu blauschwarzen Mikrokristallen von **2**-(ClO_4)₃ · 2 Me_2CO . Im festen Zustand ist diese Verbindung wochenlang stabil; in Lösung zersetzt sie sich unter Reduktion innerhalb weniger Minuten.

Einkristalle von **1**-(BPh_4)₂ · 6 CH_3CN wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht; [6] in Abbildung 1 ist die Struktur des dreikernigen Dikations gezeigt. Die beiden diamagnetischen

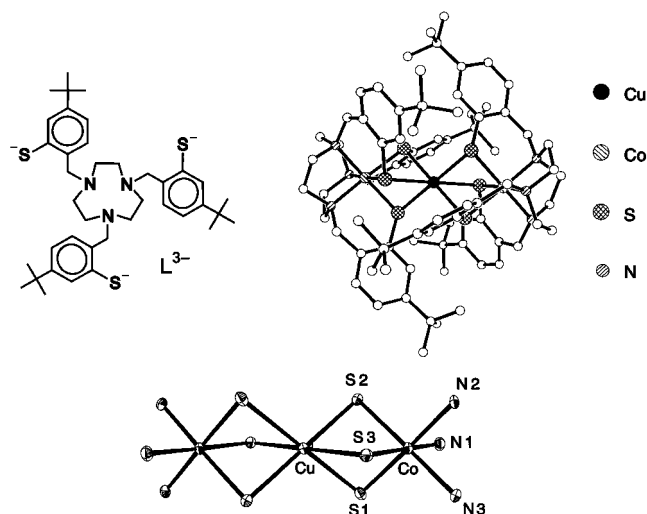


Abbildung 1. Ansicht des 1,4,7-Tris(4-*tert*-butyl-2-sulfinobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan-Liganden (oben links), Struktur des Dikations in **1**-(BPh_4)₂ · 6 CH_3CN (oben rechts) sowie Ausschnitt aus dessen Struktur (unten). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu-S1 2.516(2), Cu-S2 2.388(1), Cu-S3 2.477(1), Co-S (gemittelt) 2.244(2), Co-N (gemittelt) 2.026(2), Cu...Co 3.153(1); Co-S1-Cu 82.64(4), Co-S2-Cu 85.79(4), Co-S3-Cu 83.61(5).

Co^{III} -Ionen in den terminalen Positionen sind in einer oktaedrischen *cis*- N_3S_3 -Umgebung, wohingegen sich das zentrale Cu^{II} -Ion in einem stark Jahn-Teller-verzerrten, oktaedrischen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}_6$ -Polyeder befindet. Das Kation weist kristallographische C_1 -Symmetrie auf; die drei Cu^{II}-S-Bindungslängen sind signifikant verschieden. Dagegen entsprechen die Co^{III}-N- und Co^{III}-S-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen jeweils denen im diamagnetischen, einkernigen $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$. [4]

Der Komplex **1** geht dem Cyclovoltammogramm zufolge in CH_3CN (0.10 M (*n*Bu₄N)PF₆) eine reversible Einelektronenoxidation bei $E_{1/2} = +0.35$ V gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc) ein, die dem $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxpaar zugeordnet wird, und eine weitere, quasireversible Oxidation bei +0.90 V gegen Fc^+/Fc , die möglicherweise dem Übergang $\text{Cu}^{\text{IV}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ entspricht. Bei $E_p^{\text{red}} = -1.96$ V gegen Fc^+/Fc wird **1** irreversibel reduziert ($\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$). Bemerkenswerterweise ist der analoge Cadmiumkomplex $[\text{LCo}^{\text{III}}\text{Cd}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ zwischen +0.7 und -1.1 V gegen Fc^+/Fc nicht redoxaktiv.

Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität (SQUID; 2–300 K; 1.0 T) an festen Proben von **1**-(PF_6)₂ und **2**-(ClO_4)₃ · 2 Me_2CO ergaben ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von 1.74 μ_B (10–300 K) für **1**-(PF_6)₂ und leicht temperaturabhängige Momente zwischen 2.4 und 2.6 μ_B (20–320 K) für **2**-(ClO_4)₃ · 2 Me_2CO im Einklang mit den erwarteten Spin-only-Werten für Cu^{II} ($S = 1/2$) bzw. High-spin- Cu^{III} -Ionen ($S = 1$).

Metall-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektren [7] (XAS) an der Co- und Cu-K-Kante von **1**-(PF_6)₂ und **2**-(ClO_4)₃ · 2 Me_2CO belegen, daß die Oxidation von **1** zu **2** nur das zentrale Cu-Ion betrifft. Wie in Abbildung 2 gezeigt ist, sind die Co-K-Kantenenergien in **1** und **2** gleich, während sich die an der Cu-K-Kante gemessenen Spektren deutlich unterscheiden. Die

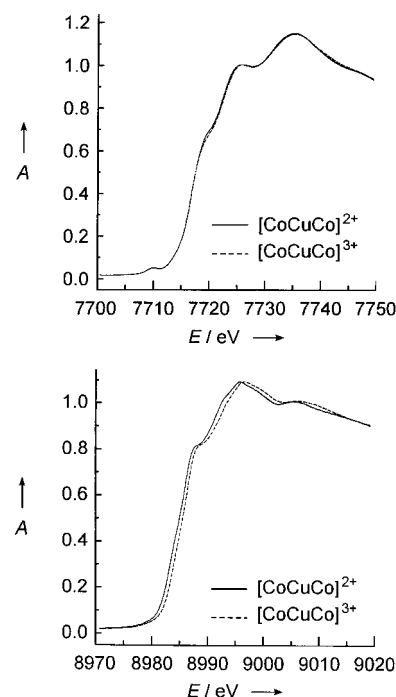


Abbildung 2. Metall-K-Kanten-Röntgenabsorptionsspektren (XAS-Spektren) von **1**-(PF_6)₂ und **2**-(ClO_4)₃ · 2 Me_2CO . Oben: Co-K-Kante. Unten: Cu-K-Kante. A = normierte Absorption.

Cu-K-Kantenenergie in **2** ist um ca. 0.7 eV größer als die in **1**, was einer Cu-zentrierten Einelektronenoxidation von **1** zu **2** entspricht. [8] Der Analyse der Co- und Cu-K-Kanten-EXAFS-Spektren (extended X-ray absorption fine structure) von **1** und **2** zufolge verändern sich die Co-N- und Co-S-Abstände bei der Oxidation von **1** zu **2** nicht (2.02(1) bzw. 2.239(6) Å in **1**-(PF_6)₂ und in **2**-(ClO_4)₃ · 2 Me_2CO) und entsprechen den röntgenographisch in **1**-(BPh_4)₂ · 6 CH_3CN bestimmten. Auch die Cu-S-Abstände in **1** und **2** sind gleich groß (ca. 2.37(1) Å [9]). Die Kationen **1** und **2** sind somit isostrukturell. Den Cu-K-Kanten-XAS- und -EXAFS-Spektren zufolge kann die Cu^{II} -Thiyl-Formulierung für **2** ausgeschlossen werden: Es handelt sich um eine echte Cu^{III} -Verbindung, die mit $[\text{LCo}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]^{2+}$ isoelektronisch ist, das durch zwei aufeinanderfolgende Einelektronenschritte zum paramagnetischen Ni^{III} - und diamagnetischen Ni^{IV} -Komplex oxidiert werden kann. [10]

In Abbildung 3 sind die EPR-Spektren von **1** und **2** in CH₃CN sowie die simulierten Spektren gezeigt.^[11] Das rhombische Signal mit Cu-Hyperfeinaufspaltung für **1** ist

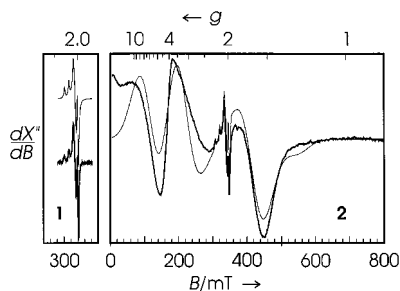


Abbildung 3. X-Band-EPR-Spektren von **1**-(PF₆)₂ (links) bei 10 K und von **2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO (rechts) bei 4 K in Aceton sowie deren Simulationen (dünne Linien).^[11] Experimentelle Bedingungen für **1**-(PF₆)₂ (in Klammern für **2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO): Frequenz 9.46 GHz (9.65 GHz); Energie 0.1 mW (1.0 mW), Modulationsamplitude 1.9 mT (1.3 mT); Modulationsfrequenz 100 kHz (100 kHz).

typisch für ein Cu^{II}-Ion mit $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustand, während das Spektrum von **2** eindeutig das Vorliegen eines Grundzustandes mit $S = 1$ und kleiner Nullfeldaufspaltung belegt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sechs verbrückende Thiolatliganden die seltene Oxidationsstufe +III an Kupfer stabilisieren können.

Experimentelles

1-(PF₆)₂: Zu einer Suspension von 0.35 g [LCo]^[4] in 120 mL Methanol wurden 0.05 g Cu(OAc)₂·H₂O gegeben und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 1.60 g NaPF₆ in 20 mL Methanol, Filtrieren und Abkühlen auf 4 °C fielen rote Kristalle von **1**-(PF₆)₂ aus (Ausb. 0.39 g, 91 %). Durch Diffusion einer Na(BPh₄)/CH₃CN-Lösung in eine Acetonitrillösung von **1**-(PF₆)₂ wurden Einkristalle von **1**-(BPh₄)₂·6CH₃CN erhalten. ESI-MS (CH₃CN): 1646 [**1**-(PF₆)₂ - PF₆]⁺, 751 [**1**-(PF₆)₂ - 2PF₆]²⁺; UV/Vis/NIR (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 273 (52100), 455 (2870), 532 (3090), 797 nm (6380); Elementaranalyse für C₇₈H₁₀₈N₆S₆Co₂Cu₂F₁₂: ber. C 52.2, H 6.1, N 4.7, S 10.7, Co 6.6, Cu 3.5; gef. C 51.9, H 6.1, N 4.5, S 10.9, Co 6.5, Cu 3.5.

2-(ClO₄)₃·2Me₂CO: Die Synthese wurde unter Argon durchgeführt. Eine Lösung von 130 mg **1**-(PF₆)₂ in 20 mL wasserfreiem Aceton wurde mit 53 mg [Ni^{III}(tacn)₂](ClO₄)₃^[5] versetzt und 10 min bei 40 °C gerührt. Nach Zugabe von 2.00 g NaClO₄ in 20 mL Aceton wurde das Lösungsvolumen auf die Hälfte eingengt. Bei -80 °C fielen innerhalb von 30 min blauschwarze Kristalle von **2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO aus. Ausbeute 0.08 g (60 %). ESI-MS (CH₃CN): 1600 [**2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO - (2Me₂CO, ClO₄)⁺, 751 [**2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO - (2Me₂CO, 3ClO₄)²⁺; UV/Vis/NIR (CH₃CN): λ_{max} (ε) = 275 (63000), 560 (7000), 700 (5100), 1019 nm (13400); Elementaranalyse für **2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO (C₈₄H₁₂₀N₆S₆O₁₄Co₂CuCl₃): ber. C 52.6, H 6.3, N 4.4, S 10.0, Co 6.2, Cu 3.3, Cl 5.5; gef. C 52.4, H 6.2, N 4.4, S 9.9, Co 6.2, Cu 3.3, Cl 5.5.

Eingegangen am 5. August 1998 [Z12250]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 359–361

Stichwörter: Cobalt • EXAFS-Spektroskopie • Kupfer • S-Liganden

[1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 774; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 1379; c) A. F.

Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: N. Wiberg), de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1337.

- [2] a) W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 259, 221; b) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1950**, 62, 339.
- [3] J. Hanss, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2827.
- [4] T. Beissel, T. Glaser, F. Kesting, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3936.
- [5] K. Wieghardt, W. Walz, B. Nuber, J. Weiss, A. Ozarowski, H. Stratemeier, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1650.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**-(BPh₄)₂·6CH₃CN: Siemens-P4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Intensitätsdaten bei 163(2) K gesammelt. Dunkelroter Kristall, 0.52 × 0.44 × 0.40 mm³, triklin, Raumgruppe P1̄ (Nr. 2); a = 13.592(3), b = 16.556(3), c = 17.268(3) Å, α = 99.64(3), β = 112.06(3), γ = 112.04(3)°, V = 3116(1) Å³, Z = 1, ρ_{ber.} = 1.273 g cm⁻³, μ(MoK_α) = 0.59 mm⁻¹, F(000) = 1267, 9578 symmetrieunabhängige Reflexe; 730 Parameter; R = 0.040; wR₂ = 0.0849. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102164“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] Die XAS- und EXAFS-Spektren, gemessen an der Co- und Cu-K-Kante von **1**-(PF₆)₂ und **2**-(ClO₄)₃·2Me₂CO, wurden am Meßplatz D2 (EMBL-EXAFS) am Positronenspeicherring DORIS (DESY, Hamburg) im Absorptionsmodus aufgenommen. Die Datenreduktion und die Normierung der Kantenenergien erfolgten mit EXPROG, die Analyse der Feinstruktur mit FEFF6 und FEFFIT. Details siehe T. Glaser, T. Beissel, E. Bill, T. Weyhermüller, V. Schünemann, W. Meyer-Klaucke, A. X. Trautwein, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [8] J. L. DuBois, P. Mukherjee, A. M. Collier, J. M. Mayer, E. I. Solomon, B. Hedman, T. D. P. Stack, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8578.
- [9] Die Cu-S-Abstände in **1** sind wegen des Jahn-Teller-Effekts verschieden (Röntgenstrukturanalyse). In der Analyse der EXAFS-Spektren kann dies nicht aufgelöst werden, daher sind die Debye-Waller-Faktoren (σ² = 0.0140(7) Å²) der Schwefelatome groß. In **2** sind diese dagegen normal (σ² = 0.010(4) Å²). Der Cu-S-Abstand für **2** ist daher zuverlässiger bestimmt; er ist sogar kürzer als der röntgenographisch für **1**-(BPh₄)₂·6CH₃CN ermittelte Mittelwert von 2.46 Å.
- [10] T. Beissel, F. Birkelbach, E. Bill, T. Glaser, F. Kesting, C. Krebs, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12376.
- [11] Simulation des Spektrums von **1** für $S = \frac{1}{2}$ mit rhombischem g-Tensor g = (2.022, 2.053, 2.118) und anisotropen Lorentz-Linienbreiten W = (5.2, 7.9, 4.4) mT. Die Hyperfeinaufspaltung erster Ordnung wurde nur für g_z mit A_z = 126 × 10⁻⁴ cm⁻¹ (I = 3/2) berücksichtigt. Das Spektrum von **2** wurde mit einem Spin-Hamilton-Operator für $S = 1$ ^[12] simuliert: |D| = 0.20 cm⁻¹; E = 0 (fixiert), g = 2.051 mit Gauß-Linienbreite, W = 88 mT. (Das schmale Signal bei g = 2 ist eine Cu^{II}-Verunreinigung von **1** (<1 %)). Die Cu-Hyperfeinstruktur ist nicht aufgelöst. Ein ähnlicher Nullfeldparameter (D = -0.188 cm⁻¹) ergab sich für Cu^{III}-Ionen in einer Al₂O₃-Matrix.^[13] In einer Ligandenfeldbeschreibung von **2** sind die für D und g bestimmten Werte für ein oktaedrisches Cu^{III}-Ion mit großer Aufspaltung des ²A_{2g}-Grund- und eines angeregten ²T-Zustandes (10 Dq > 20000 cm⁻¹) konsistent.
- [12] B. J. Gaffney, H. J. Silverstone, *EMR of Paramagnetic Molecules, Biological Magnetic Resonance*, Vol. 13 (Hrsg.: L. J. Berliner, J. Reuben), Plenum, New York, **1993**, adaptiert und modifiziert für einen S = 1-Spin-Hamilton-Operator von E. Bill (Mülheim).
- [13] W. E. Blumberg, J. Eisinger, S. Geschwind, *Phys. Rev.* **1963**, 130, 900.