

Charakterisierung eines makrocyclischen „end-on“-Peroxidokupferkomplexes**

Tobias Hoppe, Stefan Schaub, Jonathan Becker, Christian Würtele und Siegfried Schindler*

Prof. Dr. Horst Elias zum 80. Geburtstag gewidmet

Superoxido-, Peroxido- und Oxido-Metallkomplexe sind wichtige Ausgangsverbindungen und Intermediate in der selektiven Oxidation organischer Substrate sowohl in der Industrie als auch in der Natur (hauptsächlich katalysiert durch Enzyme mit Eisen- oder Kupferionen im aktiven Zentrum). Deshalb ist es von großem Interesse, die Bildung und Reaktivität dieser Spezies besser zu verstehen. Die Auswahl des passenden Ligandensystems spielt hierbei eine zentrale Rolle, und makrocyclische Liganden haben sich in der Vergangenheit als besonders geeignet erwiesen. Eines der bekanntesten Beispiele ist ein Eisenoxidokomplex mit Tetramethylcyclam (Me_4cyclam) als Ligand.^[1] Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel von Nam und Mitarbeitern zeigte mehrere interessante Sauerstoffintermediate, mit unterschiedlichen Metallionen und Me_4cyclam als Ligandensystem.^[2] Jedoch konnten bisher keine Intermediate mit Kupfer als Zentralion kristallographisch charakterisiert werden. Auf den ersten Blick ist dies überraschend, da es Valentine und Mitarbeitern bereits 1979 gelang, einen Kupfersuperoxidokomplex mit dem Cyclamderivat tet b (*rac*-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) herzustellen, indem der entsprechende Cu^{II} -Komplex mit KO_2 in DMSO (Dimethylsulfoxid) und [18]Krone-6 umgesetzt wurde.^[3] Der Komplex konnte jedoch nur in Lösung erhalten werden, eine Isolierung und Charakterisierung eines Feststoffs war nicht möglich.

Aufgrund unseres Interesses an den Bildungsmechanismen und Reaktivitäten von Kupfer-Sauerstoff-Intermediaten^[4] haben wir die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{tet b})]^{2+}$ mit KO_2 reproduziert. Dabei konnten die Ergebnisse der UV/Vis-Messungen von Valentine und Mitarbeitern bestätigt werden. Auf diesem Weg war es aber auch uns bislang nicht gelungen, Kristalle des Sauerstoffadduktkomplexes zu erhalten. Deshalb wurde ein alternativer Weg gewählt, indem der entsprechende Cu^{I} -Komplex von tet b mit molekularem Sauerstoff umgesetzt wurde. Dies erwies sich als recht schwierig, da solche makrocyclischen Cu^{I} -Komplexe zur Disproportionierung neigen (oft verläuft dies über eine katalytische Reakti-

on).^[5] Daher war es nicht verwunderlich, dass bei der Synthese des Cu^{I} -Komplexes mit tet b, ebenso wie auch mit dem Isomer tet a (*meso*-5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan), sehr dunkle, annähernd schwarze Lösungen erhalten wurden. Wahrscheinlich resultiert diese intensive Färbung aus einer Mischung von Cu^{II} -Komplexlösung und kolloidalem Kupfer. Es war jedoch auffällig, dass diese Lösungen immer noch reaktiv gegenüber Sauerstoff waren. Verdünnte Lösungen färbten sich bei der Reaktion mit Sauerstoff zunächst dunkelgrün und anschließend tiefviolett, was ein Beweis dafür war, dass die Disproportionierung nicht quantitativ verlaufen sein konnte. Es war daher auch möglich, ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösungen zu messen, was ein Hinweis dafür ist, dass hauptsächlich Kupfer(I) enthalten ist (siehe Hintergrundinformationen). Ein weiterer Hinweis für die Stabilität eines Kupfer(I)-Komplexes mit tet b als Ligand ist eine Arbeit zur Elektrochemie von Olson et al.^[6] Hierbei wurde eine leicht violette Lösung in Acetonitril von $[\text{Cu}(\text{tet b})]^+$ erhalten, nachdem der entsprechende Kupfer(II)-Komplex elektrochemisch bei -20°C reduziert wurde. Bei höheren Temperaturen wurde jedoch auch hier Disproportionierung beobachtet. Es wurde allerdings nicht versucht, diese Spezies als Feststoff zu isolieren. Sowohl diese Ergebnisse als auch die von Valentine und Mitarbeitern konnten in vorliegender Arbeit mit Cyclovoltametriemessungen bestätigt werden (siehe Hintergrundinformationen).^[3] Nach mehreren Jahren des Ausprobierens mit verschiedenen Lösungsmitteln und Anionen ist es nun endlich gelungen, farblose Kristalle aus einer violetten Lösung zu isolieren (die außerdem Kupferpulver enthielt, das bei der Disproportionierung entstanden ist). Die farblosen Kristalle konnten röntgenkristallographisch als $[\text{Cu}(\text{tet b})]\text{OTf} \times \text{CH}_3\text{CN}$ charakterisiert werden (Abbildung 1 und Hintergrundinformationen).

Entsprechend des Cambridge Crystallographic Data Centre ist dies die erste kristallographische Charakterisierung eines solchen Komplexes. Aufgrund der oben erwähnten starken Tendenz zur Disproportionierung bei der Synthese ist dies nicht überraschend. Das Koordinationspolyeder entspricht einem stark verzerrten Tetraeder.

Proben von $[\text{Cu}(\text{tet b})]^+$ sind sehr oxidationsempfindlich. Die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{tet b})]^+$ mit Sauerstoff in Aceton wurde durch Tieftemperatur-Stopped-Flow-Technik untersucht.^[7] Auch bei tiefen Temperaturen ist eine sehr schnelle Bildung einer tiefgrünen Spezies zu beobachten, deren Bildung mit den gegebenen spektroskopischen Methoden nicht zu verfolgen ist. Die beobachteten Extinktionsmaxima bei 395 nm und 669 nm sind im Einklang mit den Ergebnissen von Valentine und Mitarbeitern, die den Superoxido-Kom-

[*] T. Hoppe, S. Schaub, J. Becker, Dr. C. Würtele, Prof. Dr. S. Schindler
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)
E-Mail: siegfried.schindler@chemie.uni-giessen.de

[**] Wie danken der DFG (SCHI 377/11-1, D-A-CH Project) für Fördermittel sowie Prof. Dr. P. Klar und Dr. L. Chen (Physik, Universität Gießen) für Hilfe bei den Raman-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205663> zu finden.

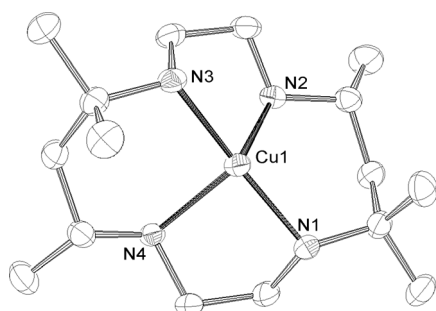


Abbildung 1. Molekülstruktur von [Cu(tetb)]⁺ (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Anion, H-Atome und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu1-N1 2.184(1), Cu1-N2 2.001(1), Cu1-N3 2.179(1), Cu1-N4 2.007(1).

plex [Cu(tetb)O₂]ClO₄ postulierten (Der farblose Cu^I-Komplex absorbiert in diesem Bereich nicht).^[3] Zeitaufgelöste Spektren der fortlaufenden Reaktion sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} bei -88 °C für

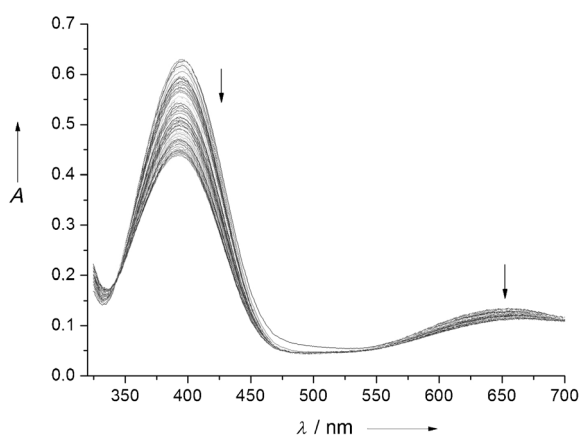


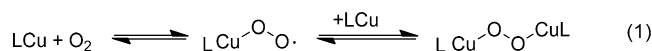
Abbildung 2. Zeitaufgelöste UV/Vis-Spektren der Reaktion von [Cu(tetb)]OTf mit O₂ in Aceton bei -88 °C ($\Delta t = 15$ s, Messzeit = 900 s).

den Zerfall des Superoxido-Komplexes ist mit einem Wert von $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ um mehrere Größenordnungen kleiner als die Konstante der entsprechenden Reaktion von [Cu(Me₆tren)O₂]⁺ bei gleichen Bedingungen.

Es ist bemerkenswert, dass der Superoxido-Komplex, der aus der Reaktion von Superoxid und dem Kupfer(II)-Komplex entstand, stabiler als der Komplex [Cu(tetb)O₂]⁺ ist, der durch die Reaktion von [Cu(tetb)]⁺ mit O₂ hergestellt wurde. Es ist anzunehmen, dass der Grund hierfür ein Überschuss an Superoxido-Anionen in der Lösung ist, die das Gleichgewicht auf die Seite des Superoxido-Komplexes verschieben. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Eisenkomplexen beobachtet. Es zeigte sich, dass ein Eisen-Peroxidokomplex, der mit H₂O₂ hergestellt wurde, viel stabiler war als ein mit Fe^{II} und O₂ hergestellter Komplex.^[8]

Es war jedoch sehr überraschend, dass das Erwärmen der Lösung zu einer violetten Verbindung führte. Dies steht im starken Kontrast zur Reaktion von Superoxid mit [Cu(tetb)]²⁺, dessen Zerfall hierbei zu einer braunen Lösung führt. Ein brauner Feststoff konnte isoliert, jedoch bisher

noch nicht charakterisiert werden. Durch vorherige Arbeiten in der Arbeitsgruppe und aus der Literatur konnte die violette Verbindung als zweikerniger „end-on“-Peroxidokupferkomplex identifiziert werden. Dieser bildet sich nach folgender Reaktionsgleichung (Ladungen vernachlässigt):^[4,7,9]



Ein solches Reaktionsverhalten ist bekannt bei Kupferkomplexen mit tripodalen Liganden wie tmpa (Tris[(2-pyridyl)methyl]amin) und Me₆tren (Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin).^[4b,e,7a,9]

Valentine und Mitarbeiter berichteten dagegen nicht von einem weiteren violetten Intermediat, und die Bildung eines solchen zweikernigen Peroxidokomplexes war aufgrund der extremen Stabilität der Superoxidoaddukts nicht zu erwarten. Wesentlich überraschender ist dabei die Tatsache, dass dieser zweikernige Peroxidokomplex selbst in Lösung einige Minuten bei Raumtemperatur stabil ist (als Feststoff bei tiefen Temperaturen über Monate). Es sind bereits einige recht stabile zweikernige Kupfer-Peroxidokomplexe bekannt, wobei diese allerdings durch eine vorgegebene zweikernige Struktur stabilisiert werden.^[10] In all diesen Systemen wurden spezielle zweikernige Kupfer(I)-Komplexe mit Sauerstoff umgesetzt, um eine Bildung von Peroxidokomplexen zu begünstigen. Dies steht im klaren Kontrast zu [(tetb)CuO₂Cu(tetb)](OTf)₂, bei dem zwei einkernige Komplexe benötigt werden. Im Vergleich zu den zweikernigen Komplexen bilden die analogen tripodalen einkernigen Komplexe wesentlich instabilere Peroxidoaddukte. Eine detaillierte kinetische Analyse ist derzeit aufgrund der vielen Gleichgewichtsreaktionen in Lösung noch nicht abgeschlossen. Diese Reaktionen sind stark abhängig vom Lösungsmittel, dem eingesetzten Anion und der Temperatur.

Es ist außerdem gelungen, die Bildung von [(tetb)CuO₂Cu(tetb)](OTf)₂ mithilfe der IR-Spektroskopie sowohl in Lösung als auch im Feststoff zu verfolgen. Die (O-O)-Bande wurde bei 815 cm⁻¹ in Aceton bzw. 818 cm⁻¹ in festem KBr beobachtet. Des Weiteren zeigt das Raman-Spektrum in einer Feststoffprobe von [(tetb)CuO₂Cu(tetb)](OTf)₂ zwei Banden bei 811 cm⁻¹ und 828 cm⁻¹, was im Einklang mit früheren Arbeiten ist.^[4b,c,7a,9c] Die Isotopenverschiebung einer ¹⁸O-markierte Probe konnte bislang nicht bestimmt werden, da diese Banden von intensiven Banden des Lösungsmittels oder Anions überdeckt wurden.

Einen endgültigen Beweis für die Bildung eines Peroxidokomplexes brachte die Kristallisation der violetten Spezies bei tiefen Temperaturen. Die erhaltene Kristallstruktur des Kations von [(tetb)CuO₂Cu(tetb)](OTf)₂·5(CH₃)₂CO ist in Abbildung 3 gezeigt (detaillierte Kristalldaten siehe Hintergrundinformationen). Dies ist insgesamt erst die vierte Kristallstruktur, die von einem „end-on“-Peroxidokupferkomplex erhalten werden konnte. Hierbei handelt es sich um das erste kristallographisch charakterisierte Kupfer-Sauerstoff-Intermediat, das einen Makrocyclen (tetb) als Liganden enthält. Die drei anderen bekannten, strukturell charakterisierten Komplexe enthalten ein tripodales Ligandensystem.

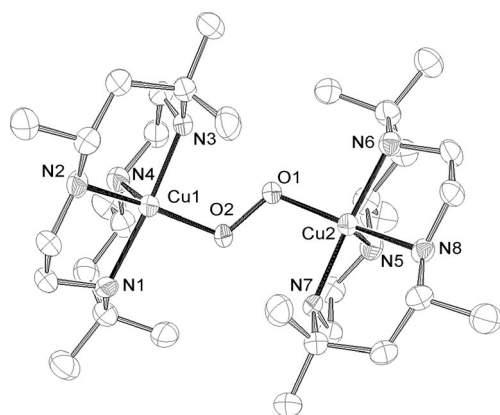


Abbildung 3. Kristallstruktur des Kations von $[(\text{tet b})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet b})](\text{OTf})_2$ (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Anion, H-Atome und Lösungsmittelmoleküle zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu1-N1 2.108(3), Cu1-N2 2.073(4), Cu1-N3 2.026(3), Cu1-N4 2.249(4), Cu1-O2 1.924(3), O1-O2 1.495(4).

Die Kristallstruktur von $[(\text{tet b})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet b})](\text{OTf})_2$ ist sehr interessant, weil der Sauerstoff in einer äquatorialen Position innerhalb eines quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders koordiniert ist. Anfangs war zu erwarten, dass der Sauerstoff axial koordiniert vorliegt, wie das z. B. beim Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{tet b})\text{H}_2\text{O}]^+$ (rotes Isomer) der Fall ist, bei dem das Wasser in der axialen Position koordiniert.^[11] Dies hatten wir als Grund vermutet, warum es bislang nicht gelungen war, weder Superoxido- noch Peroxidokomplexe mit makrocyclischen Liganden kristallographisch zu charakterisieren. In der axialen Position würde der Komplex aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung destabilisiert werden. Dagegen könnte die äquatoriale Koordination des Sauerstoffliganden ein Grund für die extreme Stabilität der „Sauerstoffaddukt“-Komplexe der Kupfer-tet b-Systeme sein.

Auffällig ist auch die starke Ähnlichkeit der Molekülstrukturen von $[(\text{tet b})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet b})](\text{OTf})_2$ und $[\text{Cu}(\text{tet b})]\text{OTf}$. Bei der Oxidationsreaktion und Koordination des Peroxidoliganden ändert das Kupferkation seine Koordinationsgeometrie nur wenig. Die Bindungswinkel in $[\text{Cu}(\text{tet b})]\text{OTf}$ zwischen N2-Cu1-N4 (109.7°) und N1-Cu1-N3 (169.8°) sind denen von $[(\text{tet b})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet b})](\text{OTf})_2$ (N2-Cu1-N4 103.42°; N3-Cu1-N1 175.33°) sehr ähnlich, wobei das Kupferion bei der Koordination des Peroxidoliganden leicht „herausgezogen“ wird. Auch wenn dies nur den Feststoff korrekt beschreibt, gibt es doch auch eine gute Erklärung für die extrem schnelle Reaktion des $[\text{Cu}(\text{tet b})]\text{OTf}$ mit O_2 , bei dem sich die Koordinationssphäre bei der Reaktion kaum ändern muss.

In $[(\text{tet b})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet b})]^{2+}$ liegt das Kupferion in einem verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder vor ($\tau=0.3$). Demgegenüber werden die drei bisher kristallographisch charakterisierten Systeme mit tripodalen Liganden, wie z. B. $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{Me}_6\text{tren})]^{2+}$, in einer trigonal bipyramidalen Geometrie koordiniert ($\tau=0.9$).^[4b] Die hier berechneten τ -Werte wurden entsprechend der Beschreibung von Addison et al. ermittelt.^[12] In $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{Me}_6\text{tren})]^{2+}$ ist der Sauerstoff in der axialen Position koordiniert,

im Unterschied zum tet b-Analogon, bei dem der Sauerstoff die äquatoriale Position einnimmt. Allerdings sind in beiden Komplexen die Cu-O-Bindungen ähnlich (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) der Chlorido-, Aqua- und Peroxidokomplexe mit den Liganden tet b und Me_6tren .^[4b,e,10,13]

Ligand	Cu-Cl	Cu-O ₂ Cu	Cu-OH ₂
tet b	2.387(1)	Cu-O	1.924(3)
		O-O	1.495(4)
Me_6tren	2.208(1)	Cu-O	1.907(2)
		O-O	1.368

Üblicherweise sind die Chlorido- oder Aquakomplexe den analogen Superoxido- und Peroxidokomplexen strukturell ähnlich.^[4b,e] Während sich diese Annahme bisher für die Me_6tren -Reihe bestätigt hat, ist dies für die tet b-Komplexe nicht der Fall (Tabelle 1). Hierbei sind die Bindungen zwischen Kupfer(II) und den Liganden Chlorid bzw. Wasser sehr viel länger als die Cu-O-Bindung im Peroxidokomplex. In der Literatur wurden bereits die Komplexe $[\text{Cu}(\text{tet b})\text{Cl}]^+$ und $[\text{Cu}(\text{tet b})\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ als trigonal bipyramidale und/oder quadratisch pyramidale Koordinationspolyeder beschrieben. Dabei können das Chlorid und das Wasser sowohl in der äquatorialen als auch in der axialen Position vorliegen.^[11,13]

Auch wenn die Molekülstrukturen die großen Unterschiede zwischen $[(\text{Me}_6\text{tren})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{Me}_6\text{tren})]^{2+}$ und $[(\text{tet b})\text{CuO}_2\text{Cu}(\text{tet b})]^{2+}$ im Feststoff korrekt beschreiben, kann das Verhalten in Lösung anders sein. Die UV/Vis-Spektren der beiden Komplexe in Lösung sind etwas unterschiedlich, was bedeuten könnte, dass die Koordinationspolyeder in Lösung erhalten bleiben. Dafür konnte bisher allerdings kein endgültiger Beweis erbracht werden (die UV/Vis-Spektren des Feststoffs sind sehr breit, siehe Hintergrundinformationen). Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, dass der Grund für die hohe Stabilität in Lösung die äquatoriale Koordination des Peroxidoliganden ist. Dies wurde auch von uns für das uns-penp-System diskutiert^[7b] und detailliert von Comba und Mitarbeitern an Kupfer-Bispyridin-Komplexen beschrieben.^[10c,14]

Zusammenfassend ist es uns gelungen, ein bisher fehlendes Kupfer-Sauerstoff-Intermediat in der Serie von Übergangsmetallkomplexen makrocyclischer Cyclanderivate zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Aufgrund der extrem hohen Stabilität des Kupfersuperoxidokomplexes $[\text{Cu}(\text{tet b})\text{O}_2]^+$ bei Raumtemperatur bestehen gute Chancen, auch diese Spezies strukturell zu charakterisieren. Leider konnten bisher nur grüne Kristalle erhalten werden, die nicht für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignet waren. Abschließend ist zu sagen, dass Valentine und Mitarbeiter bereits vor über dreißig Jahren eine herausragende Arbeit geleistet hatten, indem sie die Bildung eines Superoxidoaddukts gemessen und korrekt beschrieben. Es ist erstaunlich, dass in dieser Zeit keine weitere Arbeitsgruppe – trotz der vielen Forschungsbemühungen auf diesem Gebiet – basierend auf diesen Ergebnissen weitergearbeitet hat. Das System selbst ist hochinteressant, da es die sehr einfache Bildung sowohl

eines Superoxido- als auch eines zweikernigen Peroxido-komplexes aus einkernigen Kupfer(I)-Komplexeinheiten unterstützt. Das Gleichgewicht der beiden Spezies ist komplex, erlaubt aber, dass beide „Sauerstoffaddukt“-Komplexe nebeneinander vorliegen und untersucht werden können.

Experimentelles

Tetb wurde nach der Vorschrift von Hay et al. synthetisiert.^[15] Der [Cu(tetb)]OTf-Komplex wurde unter Inertbedingungen in einer Argon-Handschuhbox synthetisiert. Eine Lösung von 188.4 mg (0.5 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]OTf in möglichst wenig Acetonitril wurde unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 142.2 mg (0.5 mmol) tetb gegeben. Dabei wurde die farblose Lösung intensiv violett, und eine kleine Menge an feinem Kupferpulver fiel aus. Diese Lösung wurde einige Wochen im Kühlschrank unter Argon bei -30°C aufbewahrt. Dabei entstand ein violetter pulveriger Niederschlag, zusammen mit farblosen dreieckigen Kristallen von Cu(tetb)OTf, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.^[16]

[Cu₂(tetb)₂O₂](OTf)₂: Eine gesättigte Lösung isolierter, sauberer [Cu(tetb)]OTf-Kristalle in Aceton wurde in einem Ethanol-Stickstoffbad auf -90°C gekühlt. Durch diese Lösung wurde für einige Sekunden trockener Sauerstoff geleitet. Dabei wurde die Lösung schlagartig tiefgrün. Diese Lösung wurde bei -80°C über Nacht aufbewahrt, wobei sich tiefviolette Kristalle bildeten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.^[16]

Eingegangen am 17. Juli 2012,

veränderte Fassung am 21. September 2012

Online veröffentlicht am 23. November 2012

Stichwörter: Cyclam · Kupfer · Makrocyclische Liganden · Peroxido-Komplexe · Superoxido-Komplexe

- [1] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, Jr., *Science* **2003**, *299*, 1037–1039.
- [2] J. Cho, R. Sarangi, W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1321–1330.
- [3] M. Nappa, J. S. Valentine, A. R. Miksztal, H. J. Schugar, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7744–7746.
- [4] a) C. Würtele, E. Gaouchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951–3954; b) M. C. Würtele, O. Sander, V. Lutz, T. Waitz, F. Tuczec, S. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7544–7545; c) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460–4464; d) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. Karlin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91; e) M. Becker, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3124–3129.
- [5] N. Jubran, H. Cohen, Y. Koresch, D. Meyerstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1683–1684.
- [6] D. C. Olson, J. Vasilevskis, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 463–470.
- [7] a) M. Weitzer, S. Schindler, G. Brehm, S. Schneider, E. Hörmann, B. Jung, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1800–1806; b) M. Weitzer, M. Schatz, F. W. Heinemann, S. Schindler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 310–317.
- [8] L. Westerheide, R. Than, B. Krebs, J. Dietrich, S. Schindler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1951–1961.
- [9] a) R. R. Jacobson, Z. Tyeklar, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692; b) K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506–9514; c) R. K. Komiyama, H. Furutachi, S. Nagatomo, A. Hashimoto, H. Hayashi, S. Fujinami, M. Suzuki, T. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 59–72.
- [10] a) J. E. Bol, W. L. Driessen, R. Y. N. Ho, B. Maase, L. Que, Jr., J. Reedijk, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1022–1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 998–1000; b) M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006–11007; c) H. Börzel, P. Comba, C. Katsichtis, W. Kiefer, A. Lienke, V. Nagel, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1716–1721.
- [11] T.-H. Lu, W.-C. Liang, D.-T. Wu, C.-S. Chung, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 801–803.
- [12] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Redijk, J. van Rijn, G. C. van Schoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [13] K. Panneerselvam, T.-H. Lu, H. Aneetha, Y.-H. Lai, S.-C. Lin, C.-S. Chung, *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 499–500.
- [14] a) H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440–5452; b) P. Comba, B. Martin, A. Muruganatham, J. Straub, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9214–9225.
- [15] R. W. Hay, G. A. Lawrance, N. F. Curtis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 591–593.
- [16] CCDC 891988 ([Cu(tetb)]OTf) und CCDC 891989 ([Cu₂(tetb)₂O₂](OTf)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.