

**Entwicklung und Darstellung von Monooxygenase-  
Modellsystemen auf der Basis neuartiger  
schwefelhaltiger Skorpionatliganden**

**Dissertation**  
**zur Erlangung des Doktorgrades**  
**der Naturwissenschaften**

vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
**Kai Ruth**  
aus Hanau

D 30

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

Gutachter: (1) Prof. Dr. M. Wagner,

(2) Prof. Dr. M. C. Holthausen

Datum der Disputation:

17.10.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis März 2008 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main unter der Anleitung von Prof. Dr. Matthias Wagner durchgeführt.

Große Teile dieser Arbeit sind bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften publiziert worden. Die vollständige Liste dieser Veröffentlichungen findet sich in Kapitel 6. Die vorliegende Arbeit fasst diese Publikationen zusammen.

---

# Inhaltsverzeichnis

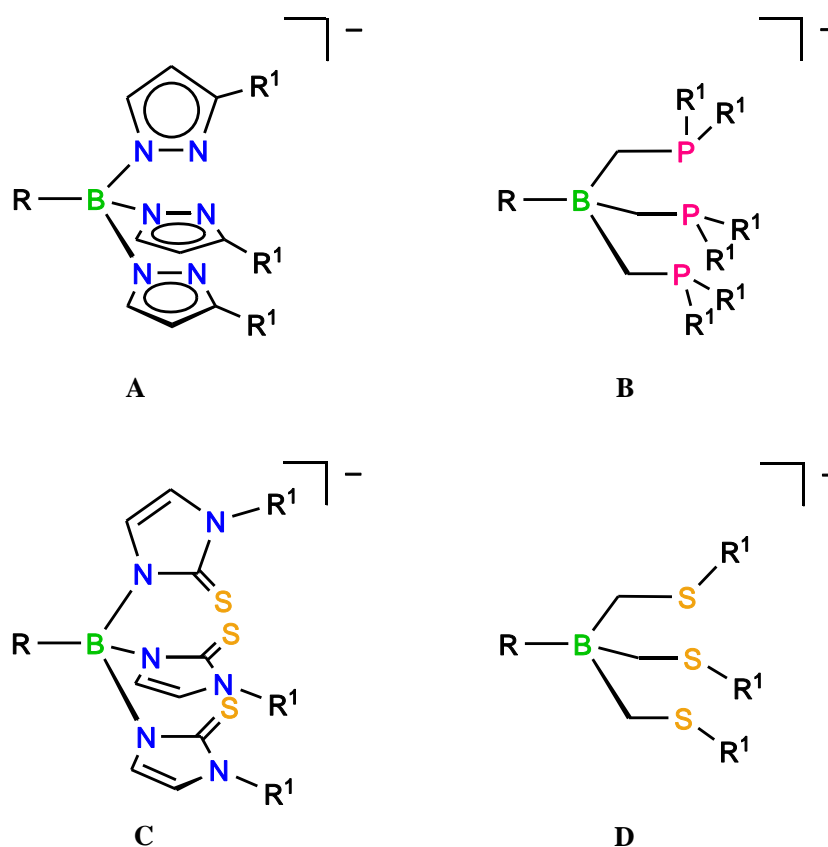
<b>1</b>	<b><i>Kenntnisstand</i></b> .....	<b>1</b>
1.1	Homoskorpionatliganden .....	1
1.2	Heteroskorpionatliganden .....	2
1.3	Ditope Skorpionatliganden .....	3
1.4	Einsatz von Skorpionaten in der bioanorganischen Chemie.....	4
1.4.1	Skorpionate mit Schwefeldonor-Substituenten .....	6
1.4.2	Skorpionate mit Stickstoffdonor- und Schwefeldonor-Substituenten .....	8
1.5	Aufgabenstellung .....	10
<b>2</b>	<b><i>Allgemeiner Teil</i></b> .....	<b>12</b>
2.1	Literaturbekannte Synthesen Thioether-haltiger Skorpionate.....	12
2.2	Evaluation von $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$ als (Methylthio)methyl-Überträger .....	13
2.3	Donorfreies (Methylthio)methyl-Lithium ( $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ ).....	15
2.4	Umsetzung von donorfreiem $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ mit Halogenboranen.....	17
2.5	Strukturelle Eigenschaften von (Methylthio)methyl-substituierten Boranen in Lösung und im Festkörper .....	18
2.6	Synthese des neuartigen $[\text{N,N,S}]$ -Skorpionatliganden $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{pz}_2]^-$ .....	22
2.7	Evaluation der Ligandeneigenschaften des $[\text{N,N,S}]$ -Skorpionatliganden $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{pz}_2]^-$ .....	25
2.7.1	Mangan(II)- und Eisen(II)-Komplexe.....	25
2.7.2	Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe.....	33

<b>2.8</b>	<b>Heteroditope Skorpionate .....</b>	<b>39</b>
2.8.1	Heteroditope schwefelhaltige Liganden zur Darstellung von Metalloprotein-Modellen .....	39
2.8.2	Darstellung von heteroditopen Skorpionaten.....	41
2.8.2.1	Synthesekonzept: Komplexierung von Metallionen zum Schutz der Tris(1-pyrazolyl)borat-Funktionen vor elektrophilem Angriff.....	42
2.8.2.2	Synthese des unsymmetrischen heteroditopen Skorpionatliganden [p-(pz <sub>3</sub> B)-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-B(CH <sub>2</sub> SMe)pz <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .....	46
2.8.3	Cu(I)-Komplex des heteroditopen Skorpionatliganden [p-(pz <sub>3</sub> B)-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-B(CH <sub>2</sub> SMe)pz <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .....	50
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelle Daten .....</b>	<b>57</b>
4.1	Allgemeines .....	57
4.2	Darstellung des Komplexes Fe[p-(Me <sub>3</sub> Si)-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-Bpz <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	58
4.3	Darstellung des Komplexes Fe[p-Br-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-Bpz <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	59
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>Wissenschaftliche Veröffentlichungen.....</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>Ausgewählte Veröffentlichungen .....</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>167</b>
<b>9</b>	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>169</b>
<b>10</b>	<b>Dank.....</b>	<b>172</b>

# 1 Kenntnisstand

## 1.1 Homoskorpionatliganden

Die Ligandenklasse der 'Skorpionate' wurde von S. Trofimenko vor 40 Jahren in die Literatur eingeführt.<sup>[1]</sup> Ihre ersten Vertreter waren die Tris(1-pyrazolyl)borate (**A**; Abb. 1). Diese koordinieren in der Regel  $\eta^3$  (facial) oder  $\eta^2$  (chelatisierend) an ein (Übergangs-)Metallion. Über die Variation der Reste  $R^1$  an den Pyrazolyl-Ringen können die sterischen Eigenschaften der Skorpionatliganden beeinflusst werden.<sup>[2]</sup>



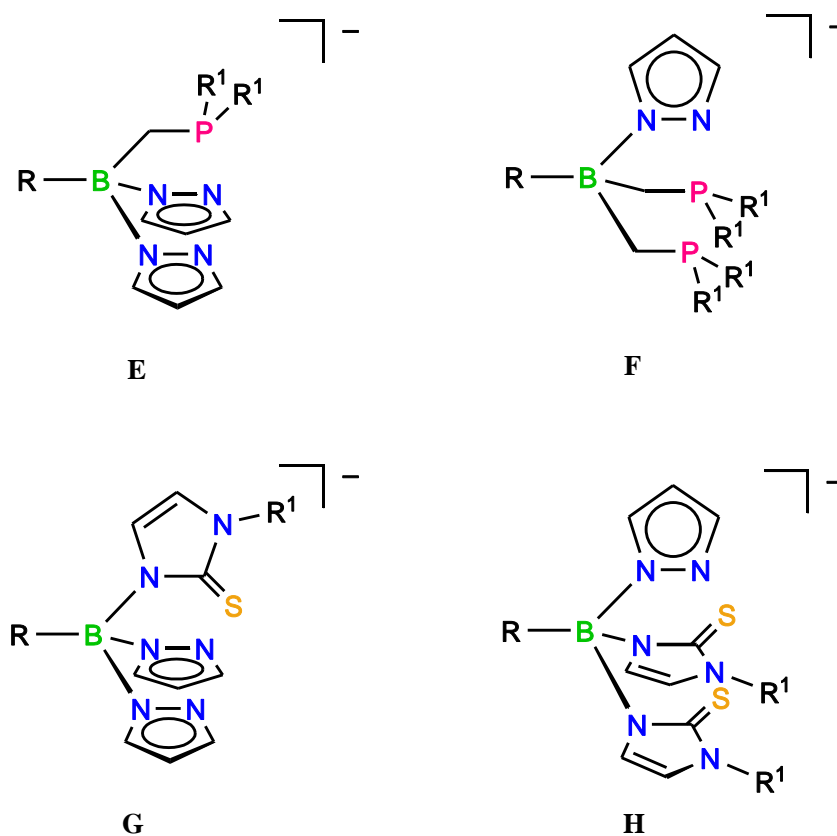
**Abbildung 1:** Homoskorpionate mit unterschiedlichen Donor-Atomen: Tris(1-pyrazolyl)- (**A**), Tris(phosphinomethyl)- (**B**), Tris(thioimidazolyl)- (**C**), Tris(thiomethyl)borat (**D**)

Im Gegensatz zum sterischen Anspruch sind die elektronischen Eigenschaften der Tris(1-pyrazolyl)borate nur in begrenztem Umfang beeinflussbar.

Ein Weg, um die Donor/Akzeptor-Eigenschaften von Skorpionatliganden zu modifizieren, besteht darin, die Pyrazolyl-Substituenten durch phosphor- (**B**<sup>[3-5]</sup>) oder schwefelhaltige Reste (**C**<sup>[6, 7]</sup>; **D**<sup>[8-12]</sup>) zu ersetzen (Abb. 1). Analog zu den klassischen Tris(1-pyrazolyl)boraten sind diese Liganden ebenfalls monoanionisch, tridentat und facial koordinierend, jedoch erzeugen sie ein deutlich unterschiedliches Ligandenfeld in ihren Komplexen.

## 1.2 Heteroskorpionatliganden

Neben den Homoskorpionaten wurden bereits frühzeitig auch Heteroskorpionate des Typs  $[R_2Bpz_2]^-$  dargestellt, die außer zwei Stickstoffdonoren auch nicht-koordinierende Reste (H, Alkyl, Aryl) tragen.<sup>[13]</sup>



**Abbildung 2:** Heteroskorpionate mit gemischten Donor-Sets:  $[N,N,P]$  (**E**),  $[N,P,P]$  (**F**),  $[N,N,S]$  (**G**),  $[N,S,S]$  (**H**)



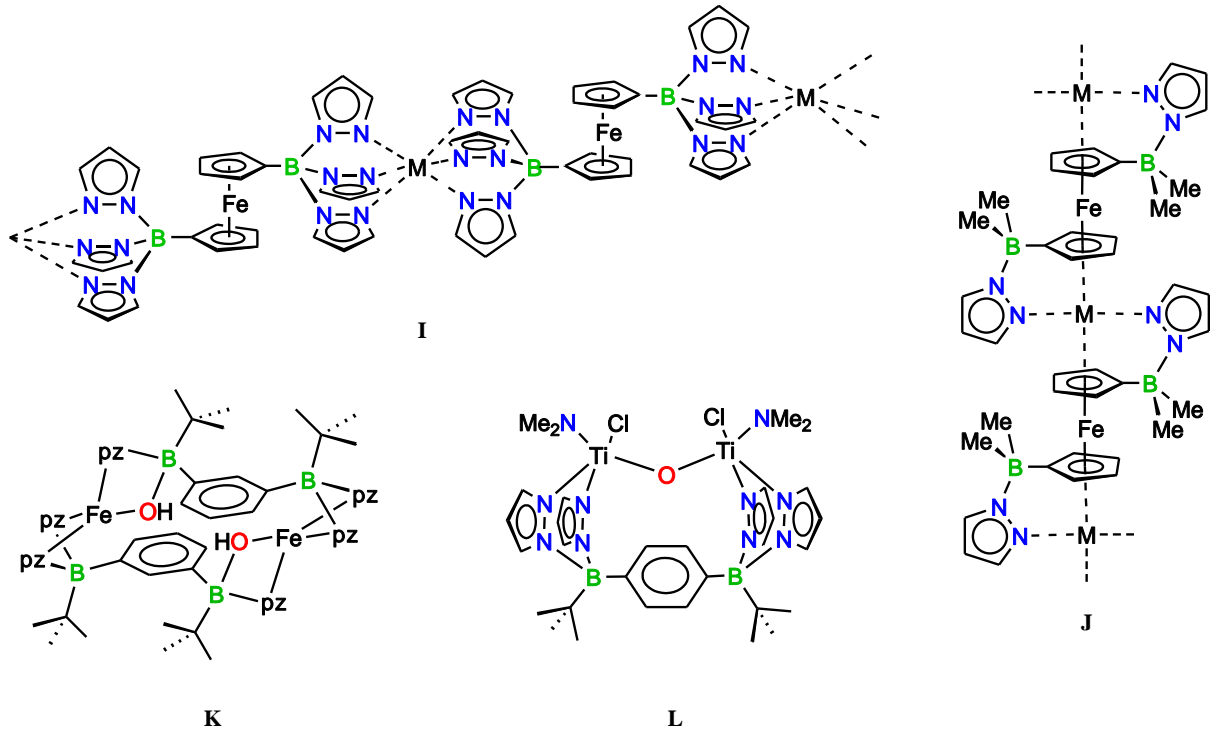
In jüngerer Vergangenheit befasste sich eine Reihe von Arbeitsgruppen mit der Synthese von Heteroskorpionaten mit Phosphor- ( $[N,N,P]$ ,  $\underline{\mathbf{E}}^{[14, 15]}$ ;  $[N,P,P]$ ,  $\underline{\mathbf{F}}^{[16]}$ ) bzw. Schwefeldonoren ( $[N,N,S]$ ,  $\underline{\mathbf{G}}^{[17]}$ ;  $[N,S,S]$ ,  $\underline{\mathbf{H}}^{[18-22]}$ ) (Abb. 2). Diese Derivate sind von hohem Interesse, da sie eine Feineinstellung der Koordinationsumgebung zwischen den Extremen  $[N,N,N]$  und  $[P,P,P]/[S,S,S]$  gestatten.

Vollständige homologe Reihen eng verwandter Liganden erlauben eine systematische Auslotung der chemischen Eigenschaften des koordinierten Metallions bei graduellen Abwandlungen des Donor-Sets. Dies wurde eindrucksvoll in Arbeiten von Vahrenkamp demonstriert, der die Aktivitäten der biomimetischen Thiolat-Alkylierung von tetraedrischen Zink-Komplexen  $Zn[HB(\text{thioimidazolyl})_{3-x}pz_x]$  über den Bereich von  $x = 0$  bis 3 verglichen hat.<sup>[23-26]</sup> Im Falle der Thioether-basierten Skorpionate  $[RB(\text{CH}_2\text{SMe})_{3-x}pz_x]^-$  ist die homologe Reihe bisher nicht komplett, da der Vertreter  $[RB(\text{CH}_2\text{SMe})pz_2]^-$  noch fehlt.

### 1.3 Ditope Skorpionatliganden

Das Potential von Liganden des Typs  $[RB(\text{CH}_2\text{SMe})_{3-x}pz_x]^-$  geht über die Darstellung mononuklearer Komplexe hinaus, da sie mit anderen Skorpionaten über ihre nicht-koordinierenden Substituenten R (vgl. Abb. 1) verknüpft werden können.

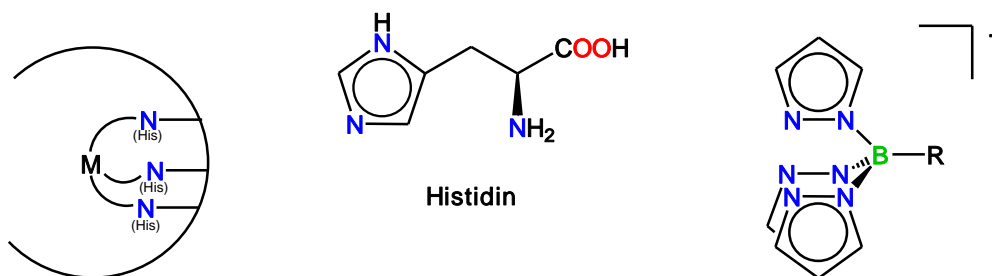
In der Vergangenheit hat sich unsere Gruppe erfolgreich mit der Entwicklung ditoper Skorpionate beschäftigt und diese für die Darstellung von Koordinationspolymeren<sup>[27, 28]</sup> ( $\underline{\mathbf{I}}$ ), Multideckersandwich-Komplexen<sup>[29-31]</sup> ( $\underline{\mathbf{J}}$ ), Metallomakrozyklen<sup>[32]</sup> ( $\underline{\mathbf{K}}$ ) und dinuklearen Komplexen mit kooperierenden Metallionen<sup>[33-35]</sup> ( $\underline{\mathbf{L}}$ ) eingesetzt (Abb. 3). Bisher lag der Fokus dabei auf homoditopen Ligandsystemen aus zwei gleichartigen Skorpionat-Einheiten, die über metallorganische oder aromatische Linker verbrückt sind.



**Abbildung 3:** Komplexe ditoper Skorpionate: Koordinationspolymer (**I**), Multideckersandwich-Komplex (**J**), Makrozyklus (**K**), dinuklearer Komplex (**L**)

### 1.4 Einsatz von Skorpionaten in der bioanorganischen Chemie

Ein wesentlicher Schlüssel zum Verständnis der Funktionsweise von Enzymen und zur Übertragung ihres Funktionsprinzips auf neuartige Katalysatoren ist die Entwicklung von Metalloprotein-Modellen. Hierbei liegt der Einsatz von klassischen Skorpionaten nahe, da tripodale Tris(1-pyrazolyl)borate den aktiven Zentren von Enzymen, welche drei Histidin-Reste als Koordinationsstellen tragen, ähnlich sind (Abb. 4).<sup>[2]</sup>

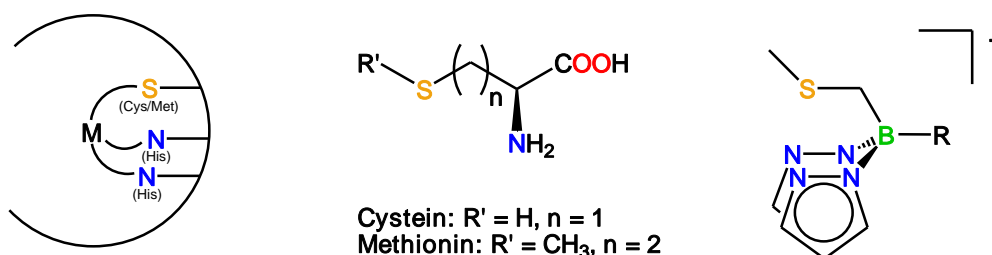


**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der strukturellen Ähnlichkeit Histidin-haltiger aktiver Zentren von Enzymen mit Tris(1-pyrazolyl)boraten

So wurden Tris(1-pyrazolyl)borate für die Modellierung der 'Carbon-Anhydrase' (CA) eingesetzt.<sup>[36, 37]</sup> Dieses Enzym, welches im aktiven Zentrum ein Zink-Ion mit drei Histidin-Seitenketten koordiniert, zählt zu den effektivsten Enzymen überhaupt und katalysiert die reversible Hydratation von Kohlendioxid. Damit spielt die CA eine entscheidende Rolle für das intrazelluläre  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  Gleichgewicht.<sup>[38]</sup>

In Metalloenzymen wird das jeweilige Metallion neben Stickstoffatomen oft auch von Schwefelatomen koordiniert, wie sie von den Aminosäuren Cystein und Methionin bereitgestellt werden.<sup>[19]</sup> Beispielhaft sei die zinkhaltige 'Methioninsynthase' genannt, welche im aktiven Zentrum zwei Cystein-Einheiten sowie ein Histidin trägt und den Transfer einer Methylgruppe von Methyltetrahydrofolat auf Homocystein katalysiert.<sup>[39-41]</sup> Ein weiteres Beispiel ist die bifunktionale 'Acetylcoenzym A Synthase / CO Dehydrogenase' (ACS/COdH), in deren aktivem Zentrum ein Nickel(II)-Ion von zwei Cystein-Einheiten und zwei Stickstoffatomen des Peptidrückgrates koordiniert wird. Dieses Enzym spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung des schwefelhaltigen Acetylcoenzym A im autotrophen Stoffwechsel bestimmter Mikroorganismen.<sup>[42-44]</sup> Auch Enzyme, bei denen das Metallion ausschließlich von Schwefeldonoren umgeben ist, sind bekannt. Beispielsweise wird im aktiven Zentrum von Rubredoxin ein Eisenion von vier Cystein-Einheiten koordiniert.<sup>[45]</sup>

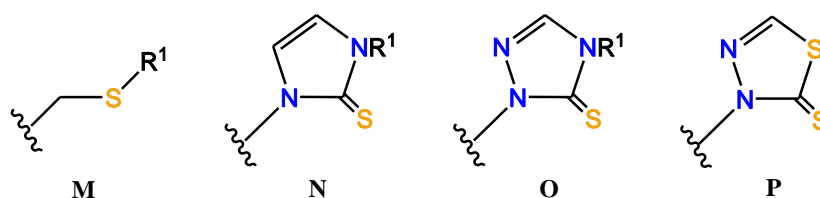
Vor dem Hintergrund der wichtigen Rolle von Schwefeldonoren in Metalloproteinen ist die Darstellung von Skorpionaten mit Schwefeldonor-Substituenten für die bioanorganische Chemie ein wichtiges Feld (Abb. 5).<sup>[24, 46-49]</sup>



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der strukturellen Ähnlichkeit von aktiven Zentren in Enzymen mit Cystein- bzw. Methionin-Donoren und schwefelhaltigen Skorpionaten

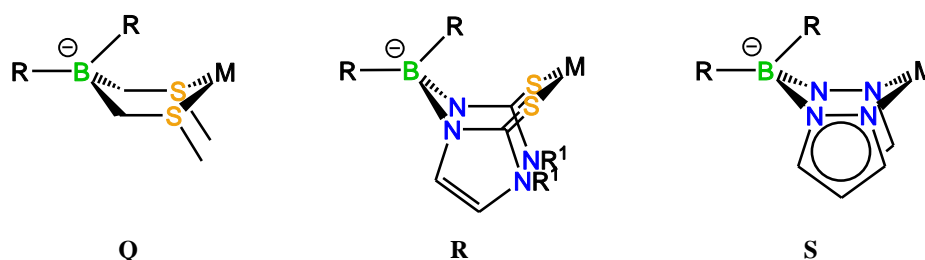
### 1.4.1 Skorpionate mit Schwefeldonor-Substituenten

Die Entwicklung schwefelhaltiger Skorpionate fokussiert sich bislang im Wesentlichen auf vier verschiedene Klassen von Donor-Substituenten (Abb. 6): (1) In der Gruppe um Riordan werden Skorpionate mit Thioether-Substituenten entwickelt (**M**).<sup>[8, 9, 11, 12, 19, 47, 50, 51]</sup> (2) Reglinski führte die auf Thioimidazol basierenden Skorpionate in die Literatur ein (**N**).<sup>[6]</sup> (3) Bailey berichtete über schwefelhaltige Skorpionate, welche Thioxotriazole als Substituenten tragen (**O**).<sup>[52]</sup> (4) Eine noch junge Ligandenklasse sind Skorpionate mit Mercaptothiadiazolyl-Substituenten, welche von Gardinier publiziert wurden (**P**).<sup>[53]</sup>



**Abbildung 6:** Schwefeldonor-Substituenten an Boraten: Thiomethyl (**M**), Thioimidazolyl (**N**), Thioxotriazolyl (**O**), Mercaptothiadiazolyl (**P**)

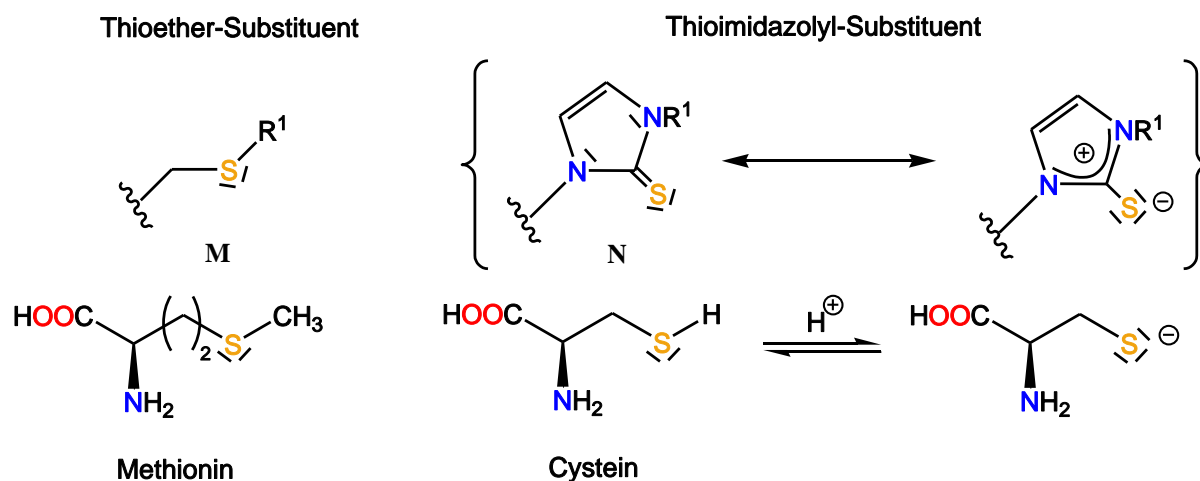
Ein wesentlicher Unterschied zwischen Thioether-basierten Skorpionaten einerseits und Thioimidazolyl-, Thioxotriazolyl- und Mercaptothiadiazolyl-basierten Skorpionaten andererseits besteht darin, dass erstere eine B-C-S-Verknüpfung (**Q**) aufweisen, während letztere durch ein B-N-C-S-Strukturelement (**R**) gekennzeichnet sind (Abb. 7).



**Abbildung 7:** Strukturen von Skorpionat-Übergangsmetallkomplexen

Dementsprechend erlauben nur Thioether-substituierte Skorpionate die Ausbildung von Metallkomplexen, die, analog zu den Tris(1-pyrazolyl)boraten, das Strukturelement eines sechsgliedrigen Ringes in der Wannentyp (**S**) enthalten (Abb. 7).

Vergleicht man den Koordinationsmodus von Schwefeldonor-Substituenten des Typs **N** – **P** mit dem von **M**, so stellt man einen weiteren deutlichen Unterschied fest. In Abbildung 8 wird dieser am Beispiel des Thioether-Substituenten **M** und des Thioimidazolyl-Substituenten **N** verdeutlicht.

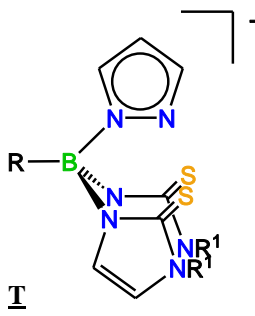
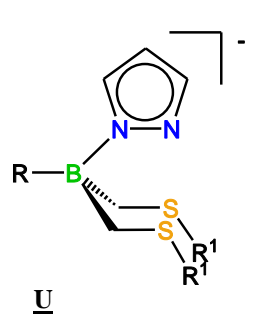
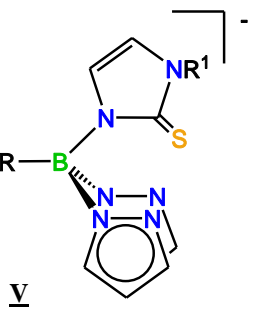

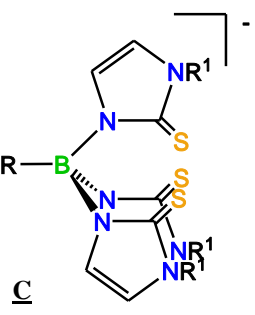
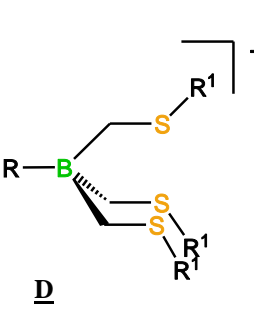


**Abbildung 8:** Darstellung der elektronischen Ähnlichkeiten des Thioether-Substituenten **M** mit Methionin sowie des Thioimidazolyl-Substituenten **N** mit Cystein

Während **N** in seiner mesomeren Grenzstruktur eine negative Partialladung aufweist, die eine Koordination ähnlich dem Cysteinat erlaubt, bindet **M** in Analogie zum Methionin über die freien Elektronenpaare der Thioether-Funktionalität. Somit eignen sich Skorpionate mit Substituenten des Typs **N** – **P** für die Modellierung aktiver Zentren von Metalloproteinen mit einem Übergangsmetallion, welches von Cystein koordiniert wird. Dagegen empfiehlt sich die Verwendung von Skorpionatliganden mit dem Substituenten **M** für die Modellierung des aktiven Zentrums von Enzymen, deren Übergangsmetallion von Methionin komplexiert wird. Beispielhaft seien hier die Enzyme 'Dopamin  $\beta$ -Monooxygenase' ( $D\beta M$ ) und 'Peptidylglycin  $\alpha$ -hydroxylierende Monooxygenase' (PHM) genannt. Diese besitzen zwei aktive Zentren, von denen eines ein an Methionin gebundenes Cu(I)-Ion aufweist, und katalysieren stereospezifische Hydroxylierungen von C-H-Bindungen in der biochemischen Synthese des Neurotransmitters Noradrenalin sowie  $\alpha$ -amidierter Peptide.<sup>[54-56]</sup>

### 1.4.2 Skorpionate mit Stickstoffdonor- und Schwefeldonor-Substituenten

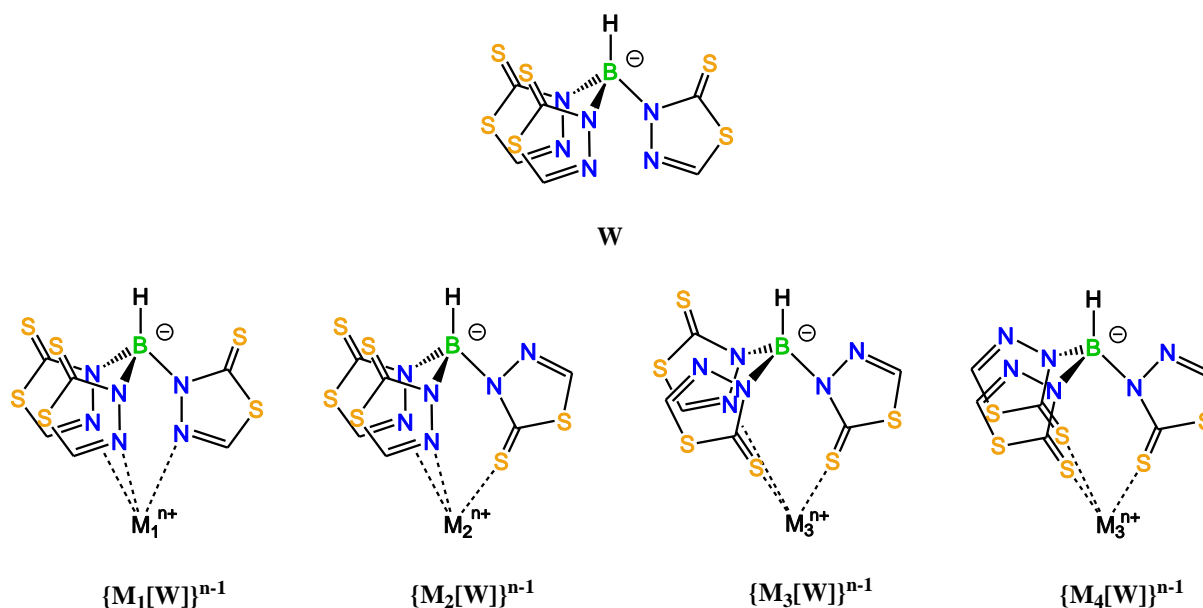
Wie bereits ausgeführt, gibt es eine Reihe von Metalloproteinen, in deren aktiven Zentren ein Übergangsmetallion sowohl von Stickstoffdonor- als auch von Schwefeldonor-Substituenten koordiniert wird. Für die Modellierung dieser Enzyme sind Skorpionate interessant, die ebenfalls eine gemischte Koordinationssphäre bereitstellen. Sowohl Riordan<sup>[19, 47]</sup> als auch Vahrenkamp<sup>[17]</sup> haben sich mit der Synthese solcher Liganden intensiv beschäftigt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bislang verwirklichten Substitutionsmuster.

		Thioimidazolyl-substituiert	Thioether-substituiert
Heteroskorpionate	[N,S,S]	 <p>H R = H R<sup>1</sup> = z. B. Me</p>	 <p>U R = Ph R<sup>1</sup> = z. B. Me</p>
	[N,N,S]	 <p>V R = H R<sup>1</sup> = z. B. <i>t</i>-Bu, <i>i</i>-Pr</p>	
Homoskorpionate	[S,S,S]	 <p>C R = H, Ph R<sup>1</sup> = z. B. Me, Ph, <i>f</i>-Bu</p>	 <p>D R = Ph R<sup>1</sup> = z. B. Me</p>

**Tabelle 1:** Substitutionsmuster Thioether- und Thioimidazolyl-substituierter Homo- und Heteroskorpionate

Neben den Homoskorpionaten des Typs **C**<sup>[6]</sup> (Thioimidazolyl-basiert) und **D**<sup>[9]</sup> (Thioether-basiert) war auch die Synthese Thioimidazolyl-substituierter Borate mit einer  $[N,S,S]$ - (**T**)<sup>[21, 22]</sup> bzw.  $[N,N,S]$ -Koordinationssphäre (**V**)<sup>[17, 24]</sup> erfolgreich. Von den Thioether-substituierten Heteroskorpionaten ist bislang nur ein Skorpionat mit einer  $[N,S,S]$ -Koordinationsstelle (**U**) literaturbekannt.<sup>[19, 47]</sup> Dies gilt ebenso für die Thioxotriazolyl-basierten Skorpionate.<sup>[57]</sup> Von den Mercaptothiadiazolyl-substituierten Boraten wurden bis heute lediglich Homoskorpionate dargestellt.<sup>[53]</sup>

Das Mercaptothiadiazolyl-Borat **W** (Abb. 9) kann als sogenanntes 'Janusskorpionat', je nach Härte eines Metallions, dieses  $[N,N,N]$ - bzw.  $[S,S,S]$ -koordinieren ( $\{M_1[\mathbf{W}]\}^{n-1}$  bzw.  $\{M_4[\mathbf{W}]\}^{n-1}$ ; Abb. 9).<sup>[53]</sup> Darüber hinaus sollte es das Potential besitzen, Übergangsmetallkomplexe zu bilden, bei denen sich das Übergangsmetallion in einer  $[N,N,S]$ - oder  $[N,S,S]$ -Koordinationsstelle ( $\{M_2[\mathbf{W}]\}^{n-1}$  bzw.  $\{M_3[\mathbf{W}]\}^{n-1}$ ; Abb. 9) befindet, obwohl sich dafür in der Literatur bislang keine Beispiele finden lassen.



**Abbildung 9:** Janusskorpionat **W**; Schematische Darstellung der Koordinationsmöglichkeiten je nach Härte des komplexierten Metallions ( $M_1$  (hart)  $\blacktriangleright$   $M_4$  (weich))

## 1.5 Aufgabenstellung

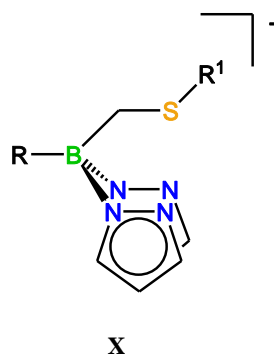
Die vorliegende Arbeit sollte sich mit der Synthese und dem Studium der Ligandeneigenschaften mono- bzw. ditoper Skorpionate beschäftigen, welche sowohl mit Schwefel- als auch Stickstoffatomen an ein Übergangsmetall zu koordinieren vermögen. Hintergrund dafür ist die wichtige Rolle, die solche Skorpionate für die Modellierung aktiver Zentren von Metalloproteinen spielen können.<sup>[24, 47, 49]</sup>

Die Reaktivität eines Übergangsmetallions im aktiven Zentrum eines Enzyms hängt entscheidend von der Natur und räumlichen Anordnung der koordinierenden Donor-Atome ab.<sup>[58]</sup> Um die entsprechenden Enzymreaktionen verstehen und im Labor nachahmen zu können, ist es daher nötig, dem Metallion im künstlich geschaffenen Modell eine dem natürlichen System ähnliche Ligandensphäre anzubieten.

Da die Palette der Koordinationsmodi in Metalloproteinen von ausschließlich durch Stickstoffatome koordinierten Metallionen über Koordinationssphären mit Stickstoff- und Schwefeldonoren bis zur Koordination allein durch Schwefelatome reicht, ist es wichtig, auch über eine vergleichbare Auswahl von Liganden für die Synthese von Metalloprotein-Modellsystemen zu verfügen (vgl. Kapitel 1.4). Daraus ergibt sich die besondere Bedeutung vollständiger homologer Reihen von Ligandsystemen.

Die homologe Reihe der Thioether-haltigen Skorpionate  $[\text{RB}(\text{CH}_2\text{SR}^1)_x\text{pz}_{3-x}]^-$ , welche Ähnlichkeiten zu Proteintaschen mit Methionin- und Histidin-Donoren aufweisen (vgl. Kapitel 1.4), ist nicht komplett. Es fehlen die Vertreter des Typs  $[\text{RB}(\text{CH}_2\text{SR}^1)\text{pz}_2]^-$ , welche die  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ -Koordination eines Übergangsmetall-Ions ermöglichen, die in der Natur ebenfalls anzutreffen ist (vgl. Kapitel 1.4.1). Aus diesem Grund bestand die erste Aufgabe im Rahmen dieser Dissertation darin, Derivate des Liganden  $[\text{RB}(\text{CH}_2\text{SR}^1)\text{pz}_2]^-$  (**X**; Abb. 10) darzustellen.

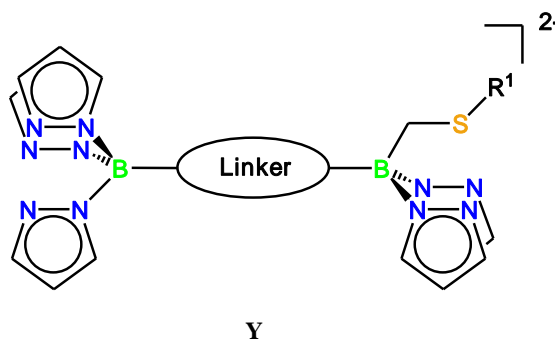




**Abbildung 10:** Monotopes Thioether-haltiges Skorpionat **X**

Anschließend galt es, die Ligandeneigenschaften der neuartigen Skorpionate **X** gegenüber biochemisch relevanten Übergangsmetallionen ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$ ) zu studieren, um die Eignung von **X** für die Modellierung der aktiven Zentren von Metalloenzymen auszuloten.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen sollte im nächsten Schritt ein ditopes Skorpionat des Typs **Y** (Abb. 11) dargestellt werden, welches eine  $[\text{N},\text{N},\text{N}]$ - und eine  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ -Koordinationsmöglichkeit im gleichen Ligandmolekül vereint. Der Ligandentyp **Y** besitzt großes Potential im Hinblick auf die Darstellung von Modellsystemen für die dinuklearen Kupfer-haltigen Monooxygenasen PHM und  $\text{D}\beta\text{M}$ .



**Abbildung 11:** Unsymmetrisches Thioether-haltiges ditopes Skorpionat **Y**

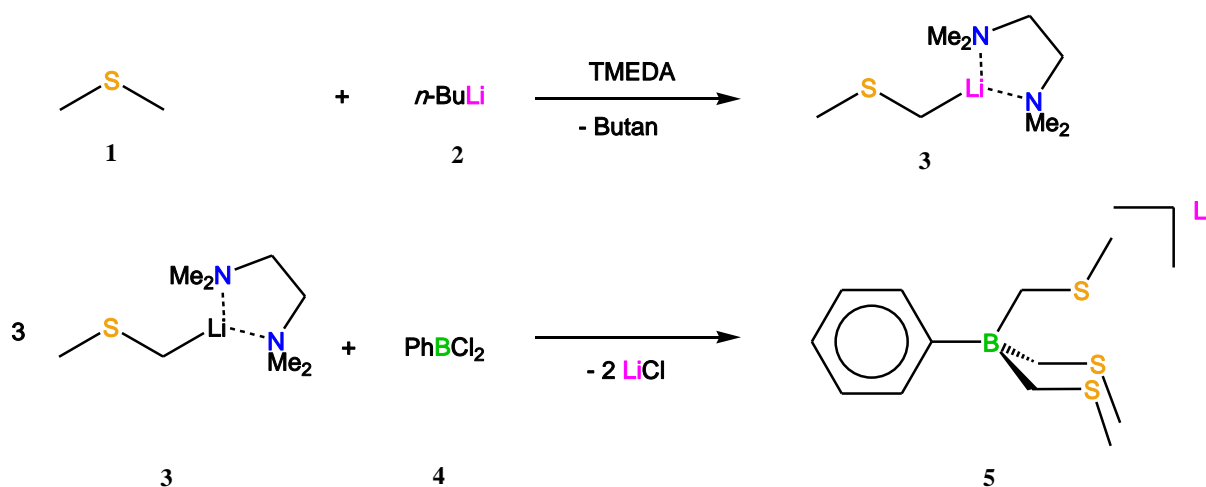
Von den beiden Kupferionen in PHM und  $\text{D}\beta\text{M}$  befindet sich eines in einer Koordinationssphäre aus drei Histidin-Liganden ( $\text{Cu}_\text{H}$ ,  $[\text{N},\text{N},\text{N}]$ ), während das andere an zwei Histidin- und eine Methionin-Seitenkette gebunden ist ( $\text{Cu}_\text{M}$ ,  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ ).<sup>[54, 55]</sup> Nach erfolgreicher Synthese des Liganden **Y** war daher sein Koordinationsverhalten gegenüber Kupferionen zu untersuchen.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Literaturbekannte Synthesen Thioether-haltiger Skorpionate

In der Gruppe von Riordan wurde eine Reihe verschiedener Thioether-Substituenten zur Synthese von Skorpionaten mit Schwefeldonor-Atomen verwendet (-CH<sub>2</sub>SMe, -CH<sub>2</sub>SPh, -CH<sub>2</sub>S(*t*-Bu), -CH<sub>2</sub>SAd).<sup>[8, 11, 12, 51]</sup> Aufgrund der Tatsache, dass von diesen der (Methylthio)methyl-Substituent einer Methionin-Seitenkette strukturell und elektronisch am ähnlichsten ist (vgl. Kapitel 1.4.1) und Riordan bisher nur die Darstellung des Homoskorpionats [PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>]<sup>-</sup><sup>[9]</sup> sowie des Heteroskorpionats [PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub>pz]<sup>-</sup><sup>[19]</sup> beschrieben hat, begann diese Arbeit mit Untersuchungen zur selektiven Einführung von (Methylthio)methyl-Substituenten an einem Borzentrum. Das Ziel bestand darin, eine breite Palette von Liganden der allgemeinen Form [RB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3-x</sub>(Do)<sub>x</sub>]<sup>-</sup> zugänglich zu machen (Do = Donor-Substituent).

(Methylthio)methyl-Borate wurden bislang mit Hilfe des TMEDA-Addukts LiCH<sub>2</sub>SMe · TMEDA (**3**) über eine nucleophile Substitutionsreaktion an einem Halogenboran (z. B. PhBCl<sub>2</sub> (**4**)) synthetisiert (Schema 1). Die Darstellung des Nucleophils erfolgte durch die Deprotonierung von SMe<sub>2</sub> (**1**) mit *n*-BuLi (**2**) in Anwesenheit von TMEDA. Die Syntheseroute ist am Beispiel des [PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**5**) in Schema 1 dargestellt.<sup>[9]</sup>

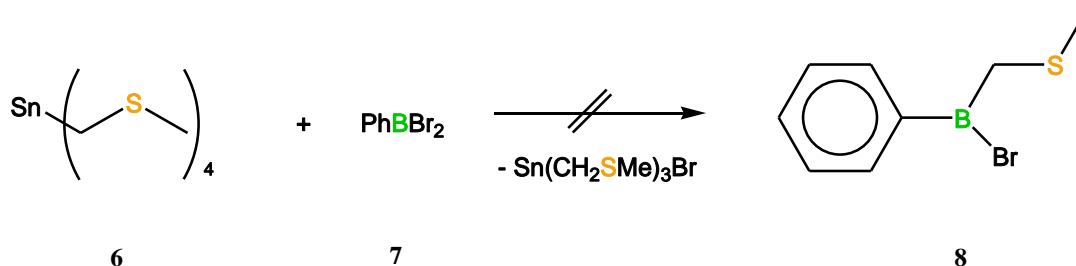


**Schema 1:** Darstellung des (Methylthio)methyl-substituierten Homoskorpionats **5**

Für die selektive Monosubstitution, wie sie zur Darstellung des Liganden  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{pz}_2]^+$  (**19**); Schema 6) notwendig ist, erwies sich **3** als ungeeignet und sollte daher durch einen alternativen (Methylthio)methyl-Überträger ersetzt werden.

## 2.2 Evaluation von $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$ als (Methylthio)methyl-Überträger

Tetramethylstannan ( $\text{SnMe}_4$ ) ist als effizienter und selektiver Organylüberträger für die Synthese von Methylboranen bekannt.<sup>[59]</sup> Daher wurde zunächst Tetrakis((methylthio)methyl)stannan ( $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$ , **6**) dargestellt<sup>[60]</sup> in der Hoffnung, dieses Reagenz in analoger Weise zur selektiven Einführung einer (Methylthio)methyl-Gruppe nutzen zu können. Die Umsetzung von  $\text{PhBBr}_2$  (**7**) mit **6** führte jedoch nicht zur selektiven (Methylthio)methyl-Übertragung (Schema 2). Es konnten weder das Zielmolekül  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}$  (**8**) noch zwei- oder dreifach (Methylthio)methyl-substituierte Borspezies nachgewiesen werden.

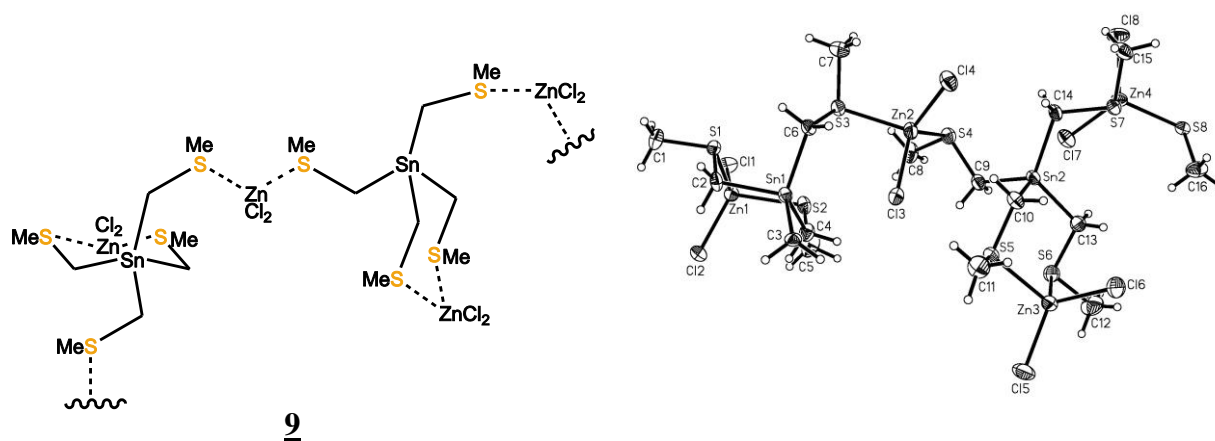


**Schema 2:** Umsetzung von  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$  (**6**) mit  $\text{PhBBr}_2$  (**7**)

Stattdessen bildete sich ein farbloser amorpher Niederschlag, welcher sich plausibel über die Ausbildung von Lewis-Säure-Base-Addukten zwischen dem Lewis-sauren Borzentrum des Halogenborans und den Lewis-basischen Schwefelatomen des Stannans erklären lässt. Da die Lewis-Säure-Base-Reaktion wahrscheinlich schneller abläuft als die Alkylübertragung, konnte aufgrund der Reaktivitätsabsenkung des Borans durch die Tetrakoordination kein nucleophiler Angriff mehr stattfinden. Dieser Befund änderte sich auch bei höheren Reaktionstemperaturen nicht. Somit schied **6** als Überträger von (Methylthio)methyl-Substituenten aus.

Da die strukturelle Charakterisierung des postulierten Boran-Addukts  $[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4 \cdot x \text{PhBBr}_2]$  nicht gelang, wurde alternativ das Koordinationsverhalten von **6** gegenüber der starken Lewis-Säure  $\text{ZnCl}_2$  untersucht.

Der in unpolaren Solventien gut lösliche Ligand wurde dazu mit dem in unpolaren Solventien sehr schlecht löslichen  $\text{ZnCl}_2$  zur Reaktion gebracht. Das Übergangmetallsalz wurde dabei vom Liganden in Lösung geschleppt und bildete mit diesem ein Koordinationspolymer  $(\{\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4 \cdot 2 \text{ZnCl}_2\}_\infty, \mathbf{9}; \text{Abb. 12})$ , welches aus der Reaktionslösung auskristallisierte.<sup>[60]</sup>



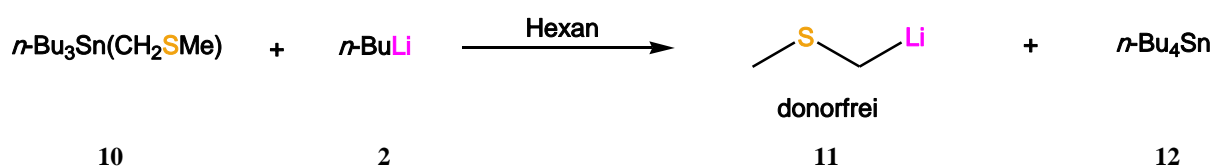
**Abbildung 12:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\{\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4 \cdot 2 \text{ZnCl}_2\}_\infty$  (**9**) (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Verbindung  $\{\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4 \cdot 2 \text{ZnCl}_2\}_\infty$  (**9**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten in der monoklinen Elementarzelle. Von einem  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$ -Molekül werden jeweils drei  $\text{ZnCl}_2$ -Einheiten koordiniert. Ein  $\text{ZnCl}_2$ -Molekül ist chelatisierend über zwei Schwefelatome gebunden, wobei sich ein sechsgliedriger Ring in Sesselform ausbildet. Die beiden anderen  $\text{ZnCl}_2$ -Fragmente sind jeweils an nur ein  $(\text{CH}_2\text{SMe})$ -Tentakel koordiniert und verbrücken auf diese Weise zwei  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$ -Liganden, so dass sich ein Koordinationspolymer ausbildet.<sup>[60]</sup>

### 2.3 Donorfreies (Methylthio)methyl-Lithium ( $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ )

Wie oben gezeigt, bildet  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$  (**6**) mit Lewis-Säuren stabile S-Addukte, wodurch die erwünschte (Methylthio)methyl-Übertragung unterbunden wird. Diese Beobachtung könnte auch eine Erklärung dafür liefern, weshalb sich  $\text{LiCH}_2\text{SMe} \cdot \text{TMEDA}$  (**3**) als selektives Reagenz in unseren Händen nicht bewährt hat: Mit TMEDA liegt neben dem Carbanion ein weiterer Adduktpartner für das Lewis-saure Borzentrum in der Reaktionsmischung vor, der die Substitutionsreaktion behindern kann. Darüber hinaus erschwert die Anwesenheit von TMEDA die vollständige Abtrennung des entstandenen Lithiumhalogenids während der Aufarbeitung.

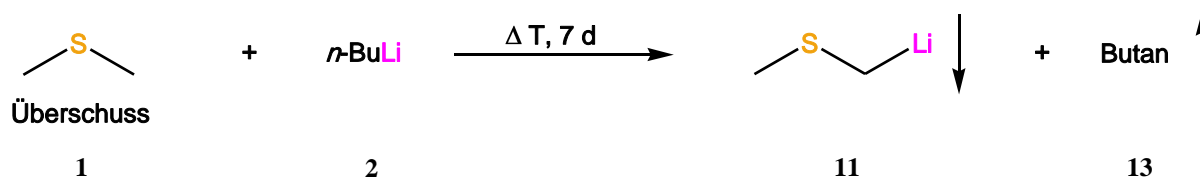
Aus den genannten Gründen sollte nunmehr  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  unter Vermeidung von TMEDA dargestellt werden. Donorfreies  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) ist bereits literaturbekannt und über die Umsetzung von  $n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})$  (**10**) mit  $n\text{-BuLi}$  (**2**) in Hexan zugänglich (Schema 3).<sup>[61]</sup>



**Schema 3:** Darstellung von donorfreiem  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) über die Reaktion von  $n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})$  (**10**) mit  $n\text{-BuLi}$  (**2**)

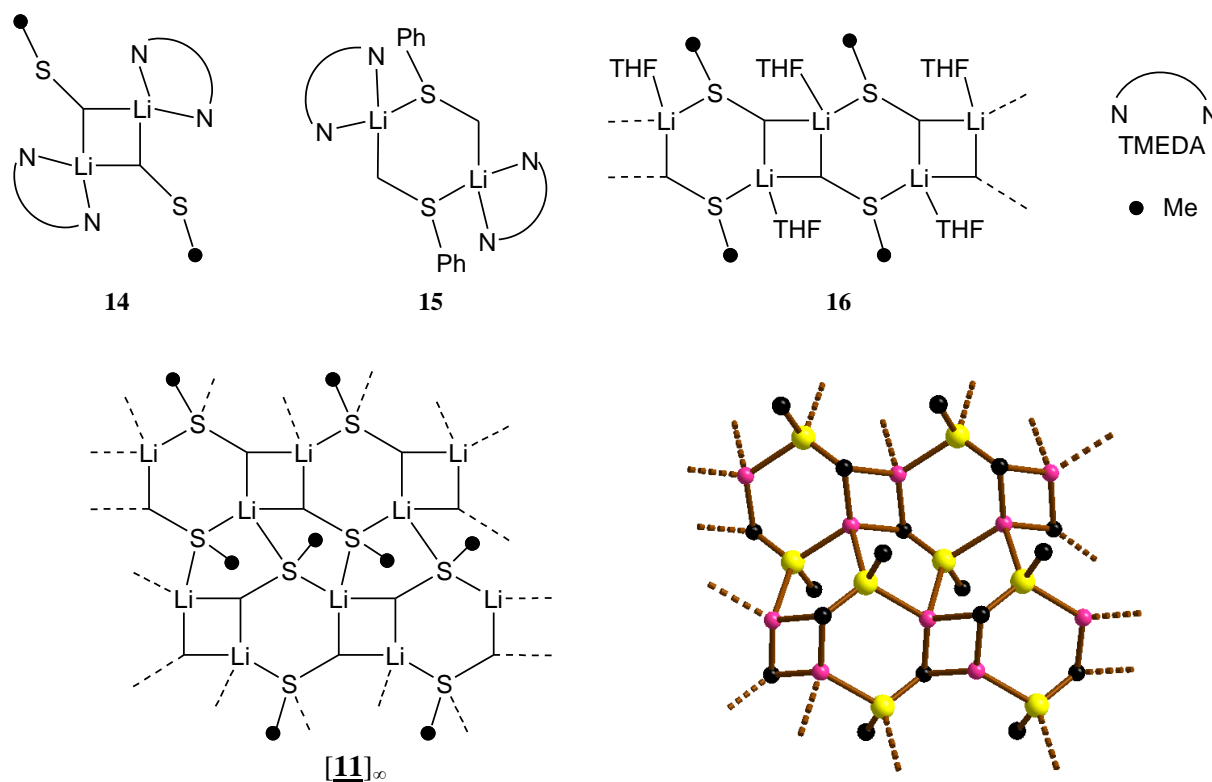
Nachteile dieser Route bestehen darin, dass (1) das Edukt  $n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})$  (**10**) zunächst dargestellt werden muss und (2) das bei der Reaktion anfallende  $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$  (**12**) nur schwer quantitativ abtrennbar ist.

Für diese Arbeit war es daher wichtig, donorfreies  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) über einen weniger aufwändigen Zugang zu erschließen.<sup>[62]</sup> Dazu erhitzt man  $n\text{-BuLi}$  (**2**) in einem Überschuss aus  $\text{SMe}_2$  (**1**) eine Woche zum Sieden. Die Darstellung gelingt unter diesen Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten, da beide Produkte der Reaktion, Butan (**13**; entweicht über ein Überdruckventil) und **11** (unlöslich in **1**), dem Gleichgewicht entzogen werden (Schema 4).



**Schema 4:** Syntheseroute zur Darstellung von donorfreiem  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) aus  $\text{SMe}_2$  (**1**) und  $n\text{-BuLi}$  (**2**)

Donorfreies  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) ist ein farbloser mikrokristalliner Feststoff, der bei Luftkontakt, aber auch unter einer Argonatmosphäre bei Temperaturen oberhalb von  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , heftig explodiert. Mittels GC-MS-Analyse konnten Ethen und Polysulfide ( $\text{MeS-S}_x\text{-SMe}$ ) als Produkte der Thermolyse unter Inertbedingungen nachgewiesen werden. Dies spricht für einen 'internen Abbaumechanismus', der wahrscheinlich über Carbene verläuft. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie war es möglich, die Festkörperstruktur von **11** zu bestimmen, welche sich formal aus den Strukturelementen der Festkörperstrukturen donorhaltiger Lithium-Methanide  $\text{LiCH}_2\text{SR}$  (R: Me, Ph; **14** - **16**) zusammensetzt (Abb. 13).<sup>[62]</sup>

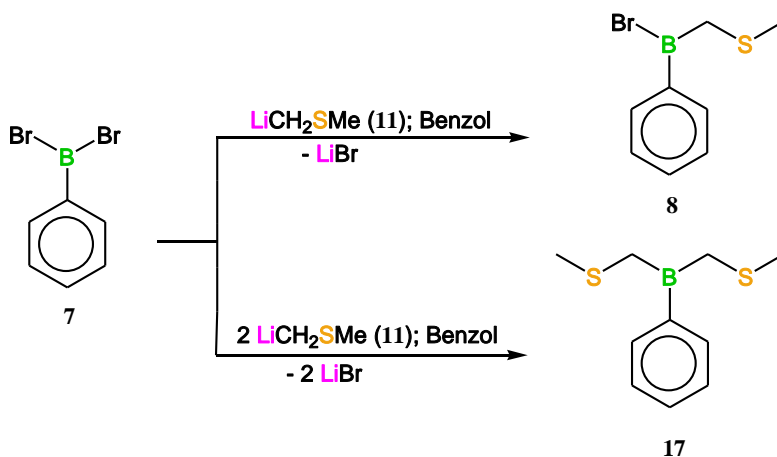


**Abbildung 13:** Festkörperstrukturen von donorhaltigem (**14** – **16**) und donorfreiem (**11**)<sub>∞</sub>  $\text{LiCH}_2\text{SR}$  (R: Me, Ph)

Mit dem bidentaten Liganden TMEDA bildet  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  Dimere (**14**), in denen beide Lithiumatome durch je ein TMEDA-Molekül koordiniert werden und sich ein viergliedriger  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Ring ausbildet.<sup>[63]</sup> Das Derivat  $\text{LiCH}_2\text{SPh} \cdot \text{TMEDA}$  dimerisiert ebenfalls, wobei jedoch das Strukturmotiv eines sechsgliedrigen  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$ -Rings zu beobachten ist (**15**).<sup>[63]</sup>  $\text{LiCH}_2\text{SMe} \cdot \text{THF}$  kristallisiert in einer Bandstruktur (**16**).<sup>[64]</sup> Da THF nur eine Koordinationsstelle am Lithiumatom besetzen kann, wird eine weitere Koordinationsstelle mit einem Schwefelatom abgesättigt. Donorfrees  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) schließlich kristallisiert in einer Schichtstruktur, in der die aus der Festkörperstruktur von  $\text{LiCH}_2\text{SMe} \cdot \text{THF}$  (**16**) bekannten Bänder über Li-S-Bindungen verknüpft sind.<sup>[62]</sup> Dabei entsteht neben den bekannten Strukturmotiven des  $\text{Li}_2\text{C}_2$ - und des  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$ -Rings das neue Strukturelement eines fünfgliedrigen  $\text{Li}_2\text{CS}_2$ -Rings.

## 2.4 Umsetzung von donorfreiem $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ mit Halogenboranen

Die Reaktivität von donorfreiem  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) gegenüber Phenylhalogenboranen wurde mit dem Ziel der selektiven Mono- bzw. Disubstitution untersucht. Wie schon in Kapitel 1.4.2 erwähnt, existiert bereits ein Beispiel, bei dem zwei (Methylthio)methyl-Gruppen an einem Borzentrum eingeführt wurden, um anschließend das Heteroskorpionat  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{pz}]^-$  (**U**; Tabelle 1) darzustellen.<sup>[19]</sup> Die bei der Synthese des zwei- bzw. dreifach (Methylthio)methyl-substituierten Borats durchlaufenen Boran-Zwischenstufen hat man jedoch weder isoliert noch vollständig charakterisiert. Mit **11** als selektivem Alkylüberträger gelang es nun erstmals, die vermuteten Intermediate  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}$  (**8**) und  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2$  (**17**) zu isolieren (Schema 5) und zu charakterisieren.<sup>[65]</sup>



**Schema 5:** Darstellung der Borane  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}$  (**8**) und  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2$  (**17**)

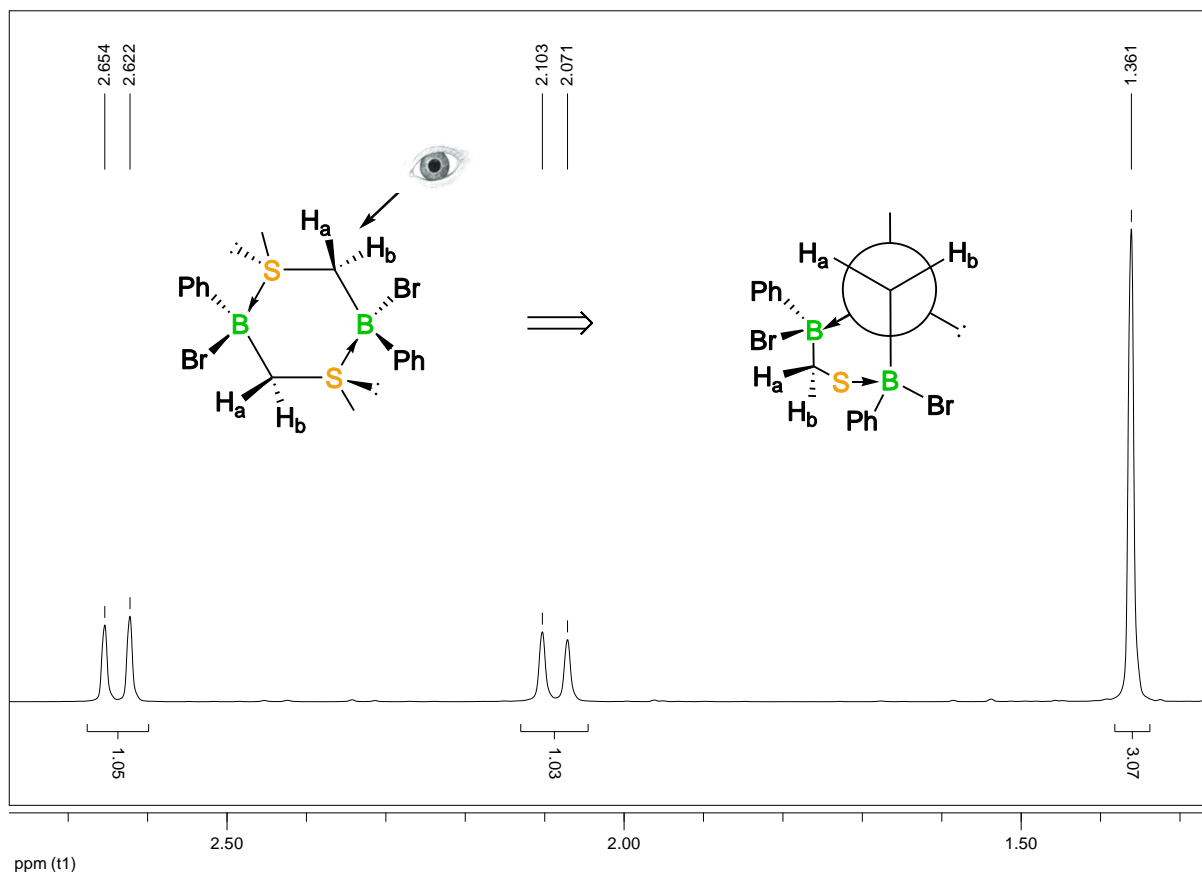
## 2.5 Strukturelle Eigenschaften von (Methylthio)methyl-substituierten Boranen in Lösung und im Festkörper

Die Umsetzung von donorfremem  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) mit  $\text{PhBBr}_2$  (**7**) zu den Zwischenstufen  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}$  (**8**) und  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2$  (**17**) wird aus zwei Gründen begünstigt: (1) Zum einen wird die Einführung des (Methylthio)methyl-Substituenten nicht durch die Bildung des B-N-Addukts  $[\text{PhBBr}_2 \cdot \text{TMEDA}]$  behindert. (2) Darüber hinaus stellt die heterogene Reaktionsführung in Benzol sicher, dass **11** stets im Überschuss vorliegt und sich der Substitutionsgrad so leichter kontrollieren lässt (Vermeidung der unerwünschten Bildung von  $\text{Li}[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]$ , **5**; Schema 1).

Das Produkt der Reaktion von **7** mit einem Äquivalent **11** in Benzol zeigt eine für tetrakoordiniertes Bor typische Resonanz im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum<sup>[66]</sup> bei  $\delta = 2.5$ , welche einen Hinweis darauf gibt, dass sich ein B-S-Addukt gebildet hat. Diese Vermutung wird von dem auf den ersten Blick ungewöhnlichen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gestützt. Betrachtet man die Resonanzen von Verbindung **8** im Alkylbereich, so finden sich neben dem erwarteten Singulett für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe zwei Dubletts mit Dacheffekt (Integralverhältnis 3 (s) : 1 (d) : 1 (d); Abb. 14). Dies deutet darauf hin, dass die beiden  $\text{CH}_2$ -Protonen magnetisch nicht äquivalent sind, was mit einer monomeren Struktur nicht in Einklang zu bringen ist.

Postuliert man jedoch die Ausbildung eines sechsgliedrigen  $\text{B}_2\text{C}_2\text{S}_2$ -Rings über eine zweifache B-S-Addukt-Bildung, so werden diese Signale interpretierbar. In der Newman-Projektion wird deutlich, dass jede Methylengruppe zwei Protonen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung besitzt, deren Resonanzen dementsprechend durch eine  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu Dubletts aufspalten (Abb. 14).

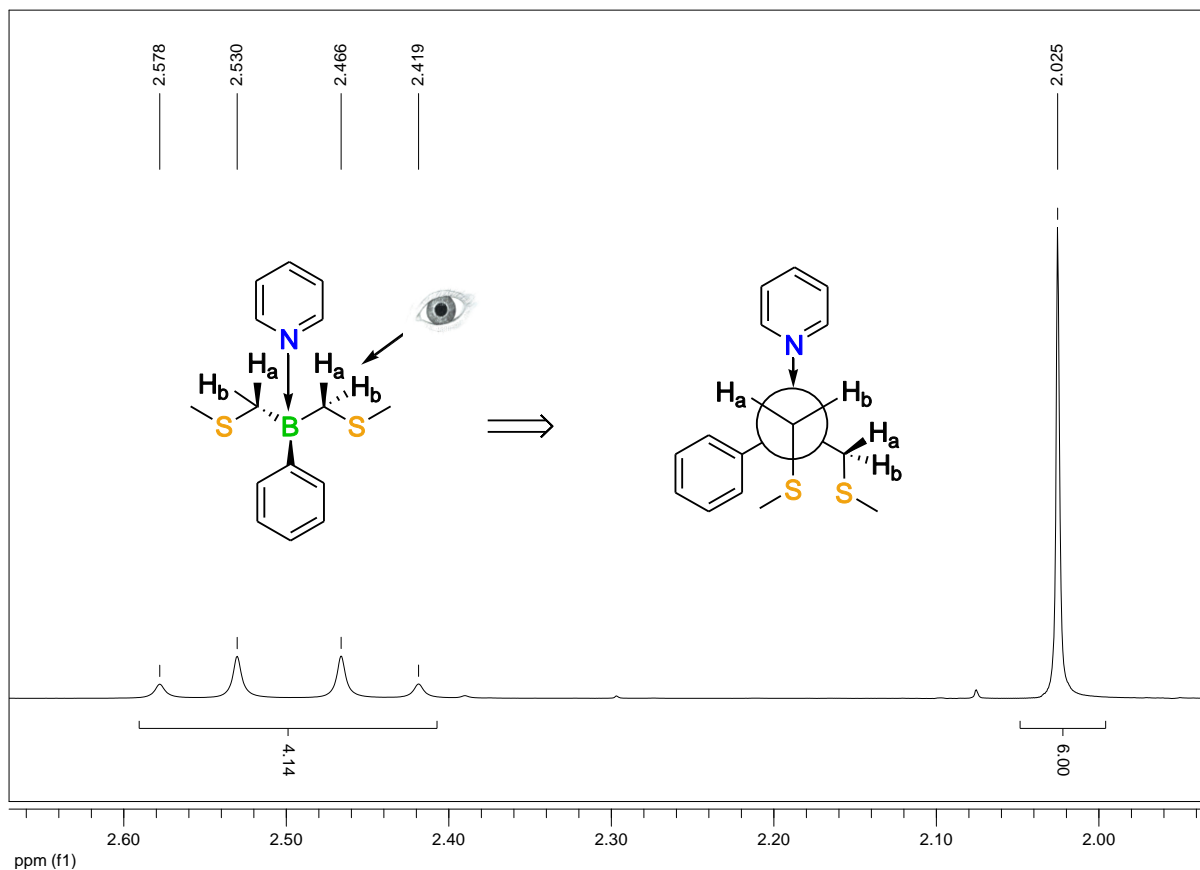




**Abbildung 14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}]_2$  (**[8]**<sub>2</sub>) (Alkylbereich)

Die Literatur unterstützt diesen Befund, da die Dimerisierung der Stammverbindung  $\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe})$  bereits von Nöth et al. in den 80er Jahren beschrieben wurde.<sup>[67]</sup>

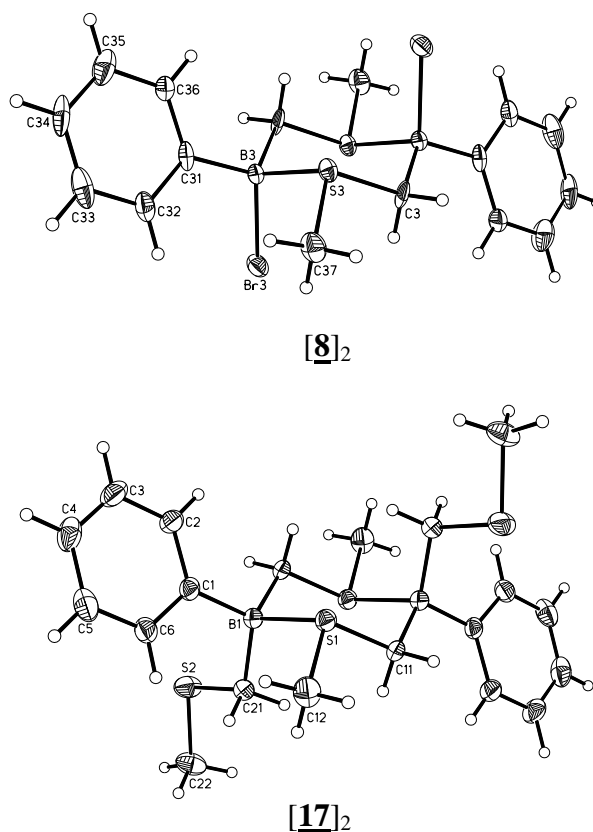
$\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2$  (**17**) ist über die Umsetzung von **7** mit zwei Äquivalenten **11** zugänglich. Die Verbindung ist erstaunlicherweise in unpolaren Solventien deutlich schlechter löslich als **[8]**<sub>2</sub>. Während im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine Resonanz bei  $\delta = -4.7$  auftritt, welche nahelegt, dass **17**, in Analogie zu **[8]**<sub>2</sub>, ebenfalls B-S-Addukte bildet, sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren schwer interpretierbar. Sie weisen eine große Anzahl überlappender Resonanzen im Alkylbereich auf, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen. Möglicherweise ist dies auf die Ausbildung von sechsgliedrigen Ringen und nicht-zyklischen Oligomeren zurückzuführen, was eine große Anzahl chemisch unterschiedlicher  $\text{CH}_2\text{SMe}$ -Gruppen nach sich zöge. Fügt man einen Tropfen Pyridin zu einer Benzol-Suspension von **17** in einem NMR-Rohr hinzu, bildet sich augenblicklich eine klare Lösung. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ist nach der Pyridin-Zugabe ein Signal bei  $\delta = 0.0$  zu sehen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches weist vier Signalgruppen mit einem Integralverhältnis von 5 : 5 : 4 : 6 auf (Abb. 15).



**Abbildung 15:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2$ -Pyridin-Addukts **17** · py (Alkylbereich)

Es ist daher zu vermuten, dass sich das B-N-Addukt **17** · py gebildet hat (Abb. 15). Bei **17** · py sind, analog zu **[8]**<sub>2</sub>, ebenfalls zwei Dubletts mit Dacheffekt zu beobachten, die auf nicht-äquivalente  $\text{CH}_2$ -Protonen hindeuten. Ursache dafür ist die Tatsache, dass in **17** · py ein prochirales Boratom vorliegt. In der Newman-Projektion ist gut zu sehen, dass die beiden Methylenprotonen dadurch eine unterschiedliche chemische Umgebung haben.

Die Festkörperstrukturen beider Zwischenstufen **[8]**<sub>2</sub> und **[17]**<sub>2</sub> konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Der Befund, dass (Methylthio)methyl-substituierte Borane dazu neigen, sechsgliedrige Ringe auszubilden, wird von diesen kristallographischen Ergebnissen unterstützt (Abb. 16).



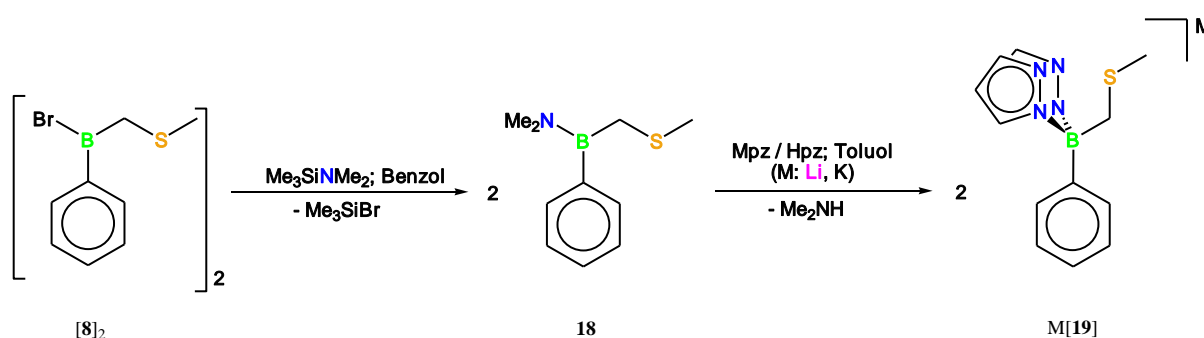
**Abbildung 16:** Festkörperstrukturen von  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}]_2$  **[8]<sub>2</sub>** und  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2]_2$  **[17]<sub>2</sub>** (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Die sechsgliedrigen Heterozyklen  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}]_2$  (**[8]<sub>2</sub>**) und  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2]_2$  (**[17]<sub>2</sub>**) nehmen im Festkörper Sesselkonformationen ein. Während sich die Phenyl- und die an den sechsgliedrigen Ring gebundenen Methyl-Substituenten in äquatorialen Positionen befinden, stehen die Brom- bzw. die exozyklischen (Methylthio)methyl-Substituenten axial. Die von Nöth et al. synthetisierte Verbindung  $[\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]_2$  weist im Festkörper ebenfalls eine Sesselkonformation auf, bei der die Methyl-Substituenten äquatoriale Positionen einnehmen.<sup>[67]</sup>

Ausgehend von den isolierten und vollständig charakterisierten Verbindungen **[8]<sub>2</sub>** und **[17]<sub>2</sub>** sollte es nun möglich sein, eine Vielzahl von Skorpionaten gezielt zu synthetisieren. Beispielsweise lässt sich **[17]<sub>2</sub>** in sehr guten Ausbeuten zu dem von Riordan bereits beschriebenen Skorpionat  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{pZ}]^-$ <sup>[19]</sup> (**1**, Schema 1) umsetzen.

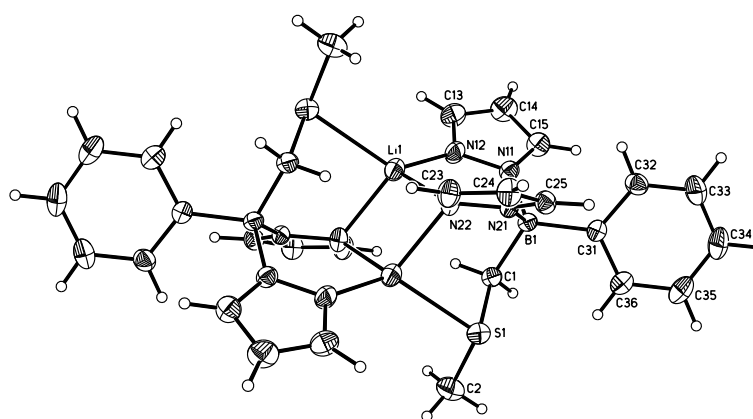
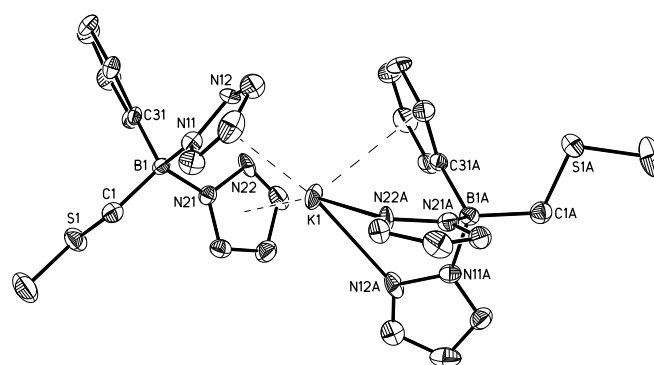
## 2.6 Synthese des neuartigen $[N,N,S]$ -Skorpionatliganden $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{pz}_2]^-$

Ausgehend von  $[\mathbf{8}]_2$  sind Thioether-haltige Skorpionate zugänglich, die nur einen Schwefeldonor-Substituenten tragen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der bisher nicht literaturbekannte Ligand  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{pz}_2]^-$  ( $\mathbf{19}$ ), welcher zwei Pyrazolyl- sowie einen Thioether-Substituenten besitzt und somit die Koordinationssphäre  $[N,N,S]$  bereitstellt, synthetisiert werden.<sup>[65]</sup> Dazu wurde  $[\mathbf{8}]_2$  mit einer stöchiometrischen Menge  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  zum monoaminierten Boran  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{NMe}_2$  ( $\mathbf{18}$ ) umgesetzt und anschließend mit einem Pyrazol/Pyrazolid-Gemisch (1:1) in Toluol zur Reaktion gebracht (Schema 6).



**Schema 6:** Synthese der Thioether-haltigen  $[N,N,S]$ -Skorpionate  $\text{Li}[\mathbf{19}]$  und  $\text{K}[\mathbf{19}]$

Das Lithium- bzw. Kaliumsalz des Liganden  $[\mathbf{19}]^-$  lässt sich als farbloser Feststoff von der Reaktionslösung abtrennen und NMR-spektroskopisch sowie röntgenkristallographisch charakterisieren. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}[\mathbf{19}]$  steht im Einklang mit der postulierten Struktur, die ein tetrakoordiniertes Boratom enthält ( $\delta(^{11}\text{B}) = -0.8$ ). Die Signalsätze der Pyrazolyl-Substituenten werden bei  $\delta(^1\text{H}) = 8.18, 7.45, 6.14$  und  $\delta(^{13}\text{C}) = 139.3, 135.8, 102.9$  beobachtet. Das Integralverhältnis der Phenyl-, Pyrazolyl- und (Methylthio)methyl-Resonanzen (5 : 6 : 5) im Protonenspektrum von  $\text{Li}[\mathbf{19}]$  passt zu einem ((Methylthio)methyl)bis(1-pyrazolyl)borat-Ion. Die NMR-Daten von  $\text{K}[\mathbf{19}]$  sind denen von  $\text{Li}[\mathbf{19}]$  erwartungsgemäß sehr ähnlich und werden daher an dieser Stelle nicht diskutiert.

 $\{\text{Li}[19]\}_2$  $\{\text{K}[19]\}_\infty$  (Ausschnitt)

**Abbildung 17:** Festkörperstruktur von  $\{\text{Li}[19]\}_2$  und ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\{\text{K}[19]\}_\infty$  (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Das Lithium-Skorpionat  $\text{Li}[19]$  kristallisiert in Form zentrosymmetrischer Dimere (Abb. 17). Die Festkörperstruktur von  $\{\text{Li}[19]\}_2$  weist dabei tetraedrisch von zwei Ligandmolekülen umgebene  $\text{Li}^+$ -Ionen auf. Ein Borat-Ligand koordiniert über zwei Pyrazolyl-Substituenten an das jeweilige Metallion, während der andere über eine (Methylthio)methyl-Gruppe und einen Pyrazolyl-Ring bindet. Zwei der vier Pyrazolyl-Donoren nehmen eine zwischen zwei  $\text{Li}^+$ -Ionen verbrückende Position ein. Wichtige Bindungslängen von  $\{\text{Li}[19]\}_2$  sind  $\text{Li}(1)\text{-S}(1^\#) = 2.498(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Li}(1)\text{-N}(12) = 1.960(4) \text{ \AA}$ , und  $\text{Li}(1)\text{-N}(22) = 2.115(4) \text{ \AA}$  /  $\text{Li}(1)\text{-N}(22^\#) = 2.160(4) \text{ \AA}$ .

Vergleichbare Li-S-Bindungslängen findet man auch in der dimeren Verbindung  $\{\text{Li}(\text{CH}_2\text{SPh})(\text{TMEDA})\}_2$  (sechsgliedriger Ring; Li-S = 2.555(3) Å<sup>[63]</sup>), in der Bandstruktur von  $\{\text{Li}(\text{CH}_2\text{SMe})(\text{THF})\}_\infty$  (Li-S = 2.531(5) Å<sup>[64]</sup>) und der Netzstruktur von donorfreiem (Methylthio)methyl-Lithium (Li-S = 2.443(13) Å / 2.662(12) Å<sup>[62]</sup>). Das Phänomen, dass die Li-N-Bindungen  $\eta^1$ -koordinierender Pyrazolyl-Ringe deutlich kürzer sind als Bindungslängen zwischen Li<sup>+</sup> und  $\mu$ -koordinierenden Pyrazolyl-Donoren, wurde ebenfalls für die Verbindung  $\{\text{Li}[\text{FcBpz}_3]\}_2$ <sup>[28]</sup> gefunden (Fc = Ferrocenyl).

Während das Kristallgitter von  $\{\text{Li}[\mathbf{19}]\}_2$  aus Dimeren aufgebaut ist, kristallisiert  $\{\text{K}[\mathbf{19}]\}_\infty$  in einer Polymerstruktur, bei der die (Methylthio)methyl-Substituenten nicht in die Metallion-Koordination involviert sind (Abb. 17). Dagegen spielt die Koordination des K<sup>+</sup>-Ions durch  $\pi$ -Elektronen des Phenyl-Rings und der Pyrazolyl-Ringe eine Rolle, was die Ursache für die polymere Struktur darstellt. Dies wird durch eine genauere Betrachtung der Bindungssituation untermauert, da man dabei feststellt, dass jedes K<sup>+</sup>-Ion mit zwei Ligandmolekülen wechselwirkt. Ein Ligand bindet über zwei Pyrazolyl-Stickstoffatome ( $\sigma$ -Bindungen; K(1)-N(12A) = 2.871(5) Å, K(1)-N(22A) = 2.840(5) Å) und den Phenyl-Ring ( $\pi$ -Koordination; kürzeste Abstände: K(1)-C(31A) = 3.054(4) Å, K(1)-C(36A) = 3.263(5) Å). Das andere Borat-Ion fungiert als Chelat-Ligand für die K<sup>+</sup>-Ionen über die  $\pi$ -Systeme seiner beiden Pyrazolyl-Substituenten. Die Abstände zwischen Metallion und den Schwerpunkten der Pyrazolylringe betragen K(1)-COG(pzN(11)) = 3.000 Å und K(1)-COG(pzN(21)) = 2.971 Å.

## 2.7 Evaluation der Ligandeneigenschaften des [N,N,S]-Skorpionatliganden [PhB(CH<sub>2</sub>SMe)pz<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

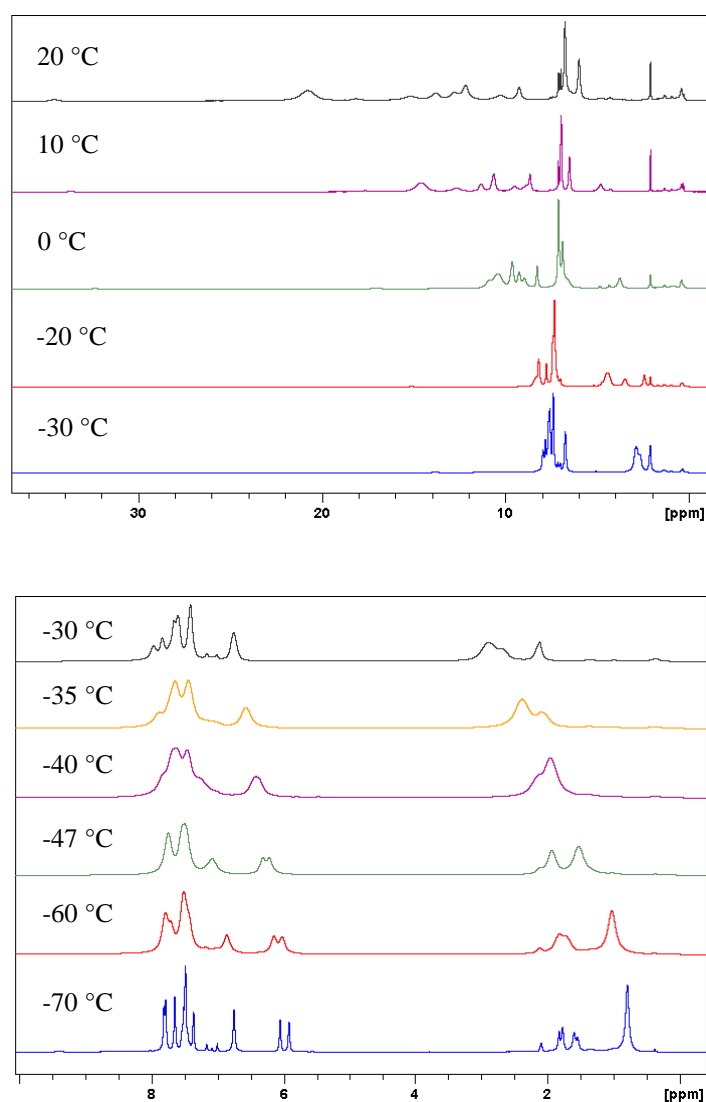
### 2.7.1 Mangan(II)- und Eisen(II)-Komplexe

Um die Eignung des Liganden [PhB(CH<sub>2</sub>SMe)pz<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**[19]**) zum Aufbau von Metalloprotein-Modellsystemen beurteilen zu können, wurde sein Koordinationsverhalten gegenüber physiologisch bedeutenden Übergangsmetallionen untersucht. Dazu wurden Umsalzungen mit den Übergangsmetallchloriden MnCl<sub>2</sub> und FeCl<sub>2</sub> in Toluol durchgeführt (stöchiometrisches Verhältnis Ligand : MCl<sub>2</sub> = 2 : 1), die zu den entsprechenden Übergangsmetallkomplexen M**[19]**<sub>2</sub> führten. Da Mn(II)-Ionen fünf d-Elektronen aufweisen, sind Skorpionat-Komplexe Mn[L]<sub>2</sub> paramagnetisch, unabhängig davon, ob sie in der high- (fünf ungepaarte Elektronen) oder low-spin-Form (ein ungepaartes Elektron) vorliegen.<sup>[68]</sup> Fe(II)-Ionen dagegen besitzen sechs d-Elektronen und können demnach entweder paramagnetische (high-spin) oder diamagnetische (low-spin) Fe[L]<sub>2</sub>-Komplexe ausbilden.<sup>[68]</sup> Die Möglichkeit einer NMR-spektroskopischen Untersuchung ist daher im Falle von Mn[L]<sub>2</sub> generell sehr eingeschränkt und bei Fe[L]<sub>2</sub> vom Spinzustand des Komplexes abhängig, der wiederum durch die Ligandenfeldstärke determiniert wird.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Fe[PhB(CH<sub>2</sub>SMe)pz<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Fe**[19]**<sub>2</sub>) zeigt, dass bei Raumtemperatur die Resonanzen des Komplexes extrem zu tiefem Feld verschoben und zum Teil sehr breit sind (Abb. 18). Dies deutet auf eine paramagnetische high-spin-Konformation hin. Daher wurde zur Aufklärung der spin-Konformation eine NMR-Messung nach der Evans Methode<sup>[69-72]</sup> durchgeführt, um die Anzahl ungepaarter Spins pro Molekül zu bestimmen. Bei 298 K ergab sich eine Suszeptibilität von  $\chi_M = 2.56 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , welche etwas weniger als zwei ungepaarten Spins pro Eisenzentrum entspricht.

Ein derartiges Ergebnis lässt sich mit der Annahme erklären, dass bei Raumtemperatur in Lösung nur etwa die Hälfte der Moleküle einer Probe von Fe**[19]**<sub>2</sub> im high-spin-Zustand vorliegt. Diese Vermutung sollte sich dadurch bestätigen lassen, dass beim Abkühlen der Lösung der Paramagnetismus der Probe abnimmt.

Kühlt man eine  $d_8$ -Toluol-Lösung von  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  ab, so stellt man fest, dass sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen sukzessive verschieben und bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  in den für (Methylthio)methyl-Substituenten, Pyrazolyl- und Phenyl-Ringe üblichen Bereichen<sup>[9, 66]</sup> auftreten. Es wird bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhalten, welches es erlaubt, die auftretenden Signalsätze eindeutig den entsprechenden Substituenten zuzuordnen (Abb. 18).<sup>[73]</sup>



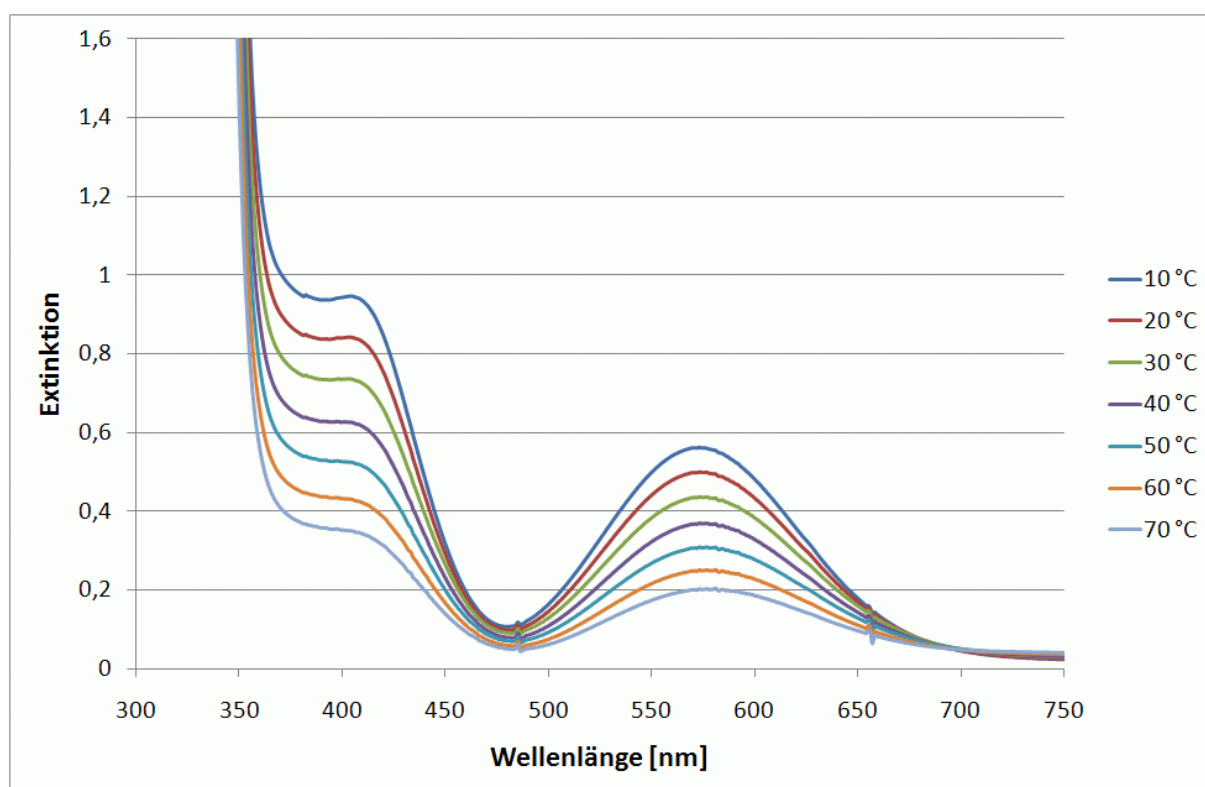
**Abbildung 18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  bei Temperaturen zwischen  $20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-70\text{ }^\circ\text{C}$

Man erkennt, dass zwei Pyrazolyl-Signalsätze und nur eine Art von (Methylthio)methyl-Substituenten vorliegen (Integralverhältnis  $\text{pz}^a : \text{pz}^b : \text{CH}_2\text{SMe} = 3 : 3 : 5$ ).



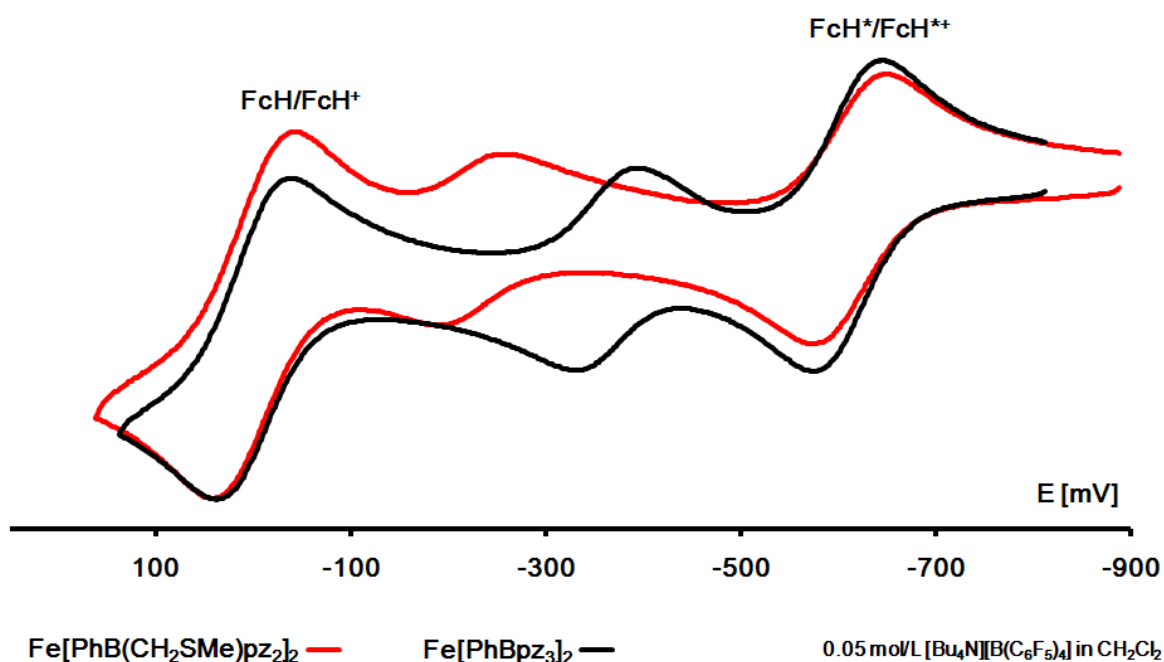
Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz von  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  besitzt bei Raumtemperatur eine chemische Verschiebung von  $\delta = -0.2$  und eine sehr große Halbhöhenbreite von  $h_{1/2} = 1900$  Hz.

UV/vis-spektroskopische Untersuchungen einer Toluol-Lösung von  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  zeigen, dass die Intensitäten der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich ebenfalls temperaturabhängig sind. Erwärmung führt zu einer Intensitätsabnahme der Absorptionsbanden bei 404 nm ( $\epsilon_{20\text{ °C}} = 58.6 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  /  $\epsilon_{70\text{ °C}} = 24.4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und 573 nm ( $\epsilon_{20\text{ °C}} = 34.8 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  /  $\epsilon_{70\text{ °C}} = 14.2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; Abb. 19). Dementsprechend entfärbt sich die bei Raumtemperatur bläuliche Lösung von  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  bei 100 °C nahezu vollständig. Hierbei handelt es sich um einen reversiblen Prozess.



**Abbildung 19:** Temperaturabhängigkeit der UV/vis-Banden-Intensität von  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  in Toluol

In cyclovoltammetrischen Messungen zeigt der Komplex  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  eine reversible Redoxwelle, die dem  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ -Übergang zuzuordnen ist ( $E_{1/2} = -233$  mV, vs.  $\text{FcH/FcH}^+$ ; Tabelle 2; Abb. 20). Verbindung  $\text{Fe}[\mathbf{19}]_2$  ist demnach schwerer zu oxidieren als das zu Vergleichszwecken herangezogene Eisenskorpionat  $\text{Fe}[\text{PhBpz}_3]_2$  ( $E_{1/2} = -366$  mV, vs.  $\text{FcH/FcH}^+$ ; Tabelle 2; Abb. 20).



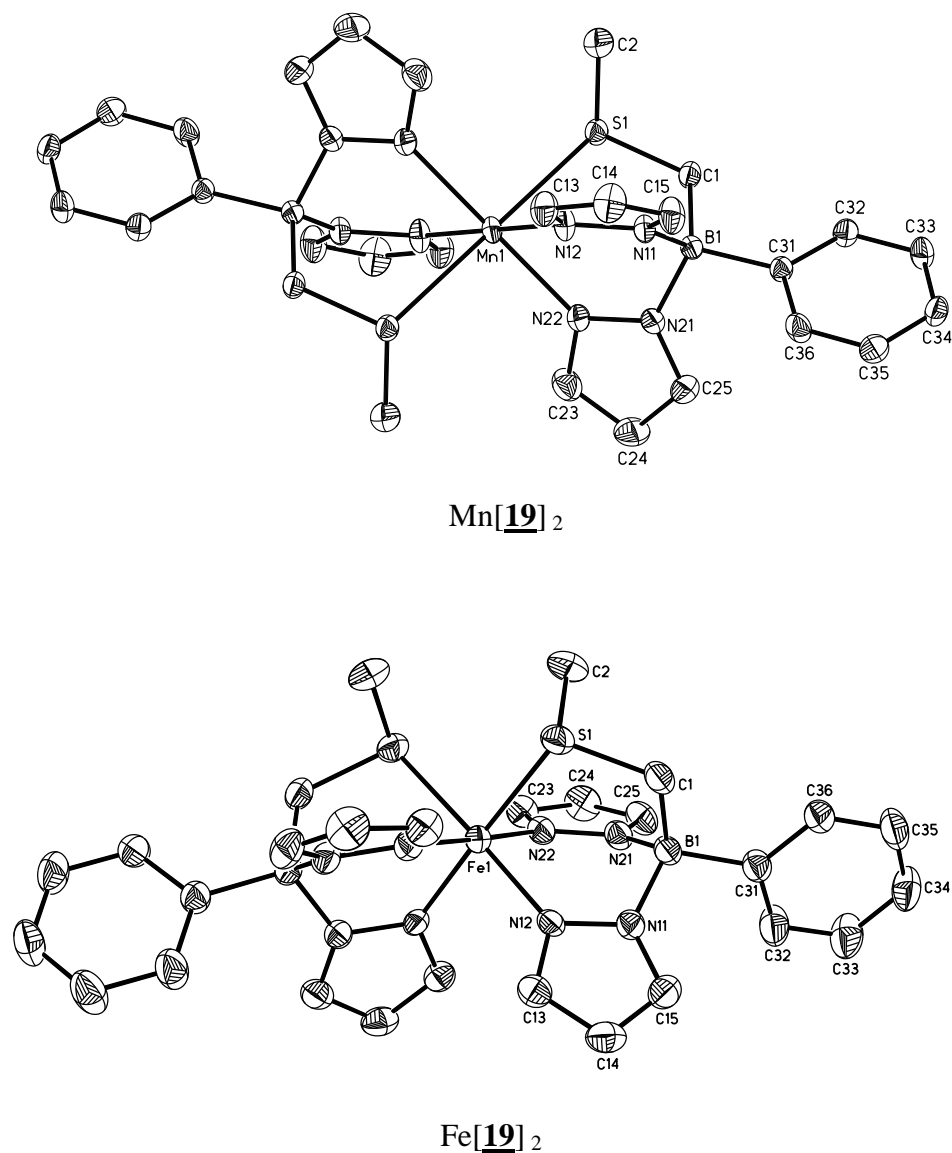
**Abbildung 20:** Cyclovoltammogramme von Fe[**19**]<sub>2</sub> und Fe[PhBpz<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Die anionische Verschiebung von +133 mV zeigt, dass der Ligand [**19**]<sup>-</sup> weniger Elektronendichte auf das Metallion überträgt als der Ligand [PhBpz<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Tabelle 2).

Komplex	$E_{1/2}$ [mV] vs. Fc/Fc <sup>+</sup>	$\Delta E$ [mV]
Fe[ <b>19</b> ] <sub>2</sub>	-233	65
Fe[PhBpz <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-366	64

**Tabelle 2:** Vergleich der Halbstufenpotentiale und der  $\Delta E$ -Werte von Fe[**19**]<sub>2</sub> und Fe[PhBpz<sub>3</sub>]<sub>2</sub> gegenüber FcH/FcH<sup>+</sup>

Die Festkörperstrukturen von Mn[**19**]<sub>2</sub> und Fe[**19**]<sub>2</sub> belegen die erwartete Zusammensetzung M[L]<sub>2</sub> (Abb. 21). Der verzerrt oktaedrische Mangankomplex Mn[**19**]<sub>2</sub> besitzt *trans*-ständige Schwefeldonoren. Die Mn-S- (2.679(6) Å) und Mn-N-Bindungslängen (2.212(2), 2.240(2) Å) sind für Mn(II) high-spin-Skorpionat-Komplexe<sup>[74-76]</sup> typisch. Der Eisenkomplex Fe[**19**]<sub>2</sub> weist ebenfalls eine verzerrte Oktaedersymmetrie auf, besitzt jedoch *cis*-ständige (Methylthio)methyl-Substituenten (Fe-S = 2.311(9) Å).



**Abbildung 21:** Festkörperstrukturen von Mn[**19**]<sub>2</sub> und Fe[**19**]<sub>2</sub> (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Vergleicht man die Fe-N-Bindungslängen von Fe[**19**]<sub>2</sub> mit denen verwandter Tris(1-pyrazolyl)borat-Eisenkomplexe, so stellt man fest, dass die Werte denen des low-spin-Komplexes Fe[PhBpz<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[77]</sup> ähneln. Die Fe-N-Bindungslängen des high-spin-Komplexes Fe[HB(3,5-Me<sub>2</sub>pz)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[78]</sup> sind demgegenüber deutlich größer (Tabelle 3).

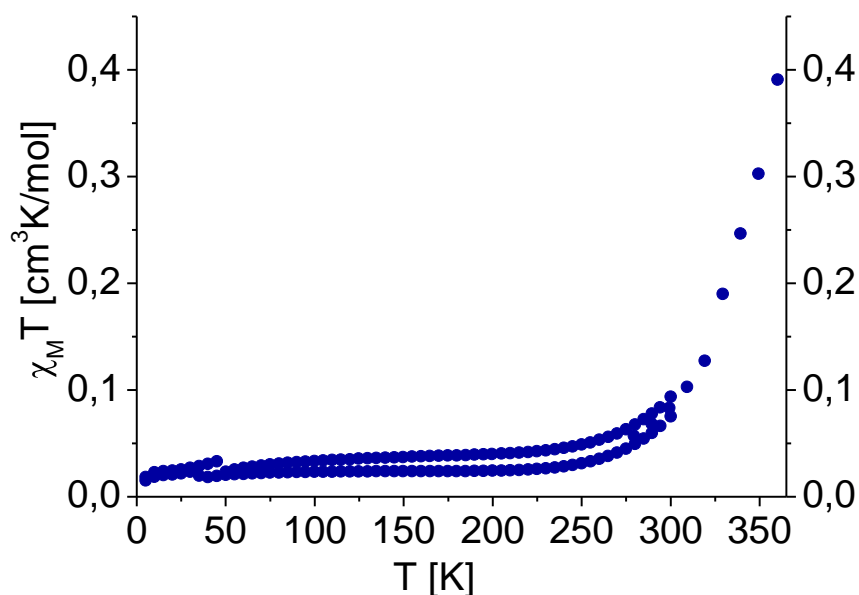
Fe-N-Bindungslängen [Å] (im Festkörper)		
Fe[PhBpz <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (low-spin)	Fe[ <b>19</b> ] <sub>2</sub>	Fe[HB(3,5-Me <sub>2</sub> pz) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (high-spin)
1.828(8)	1.983(2)	2.147(4)
1.892(8)	1.993(2)	2.179(4)
1.960(8)	Mittelwert: 1.99	2.190(4)
2.014(7)		Mittelwert: 2.17
2.039(8)		
2.102(9)		
Mittelwert: 1.97		

**Tabelle 3:** Vergleich der Fe-N-Bindungslängen im Festkörper ausgewählter Tris(1-pyrazolyl)borat-Eisenkomplexe mit Fe[**19**]<sub>2</sub>

Magnetische Messungen, die sowohl an einkristallinen als auch an mikrokristallinen Proben von Fe[**19**]<sub>2</sub> bei Temperaturen  $\leq 295$  K<sup>†</sup> vorgenommen wurden, belegen, dass unter diesen Bedingungen im Festkörper ein diamagnetischer low-spin-Komplex vorliegt ( $\chi_M T = 0.08$  cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>; Abb. 22). Dieser Befund steht im Einklang mit den Resultaten der Röntgenstrukturanalyse.

Beim Erwärmen der Proben auf 360 K steigt deren Suszeptibilität kontinuierlich an und erreicht bei 360 K einen Wert von  $\chi_M T \leq 0.39$  cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> (Abb. 22). Dieser Wert entspricht 13 % des theoretisch berechneten spin-only-Wertes für einen Fe(II)-Komplex ( $\chi_M T = 3.0$  cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>), was die Vermutung nahelegt, dass bei höheren Temperaturen ein Spinübergang stattfindet.

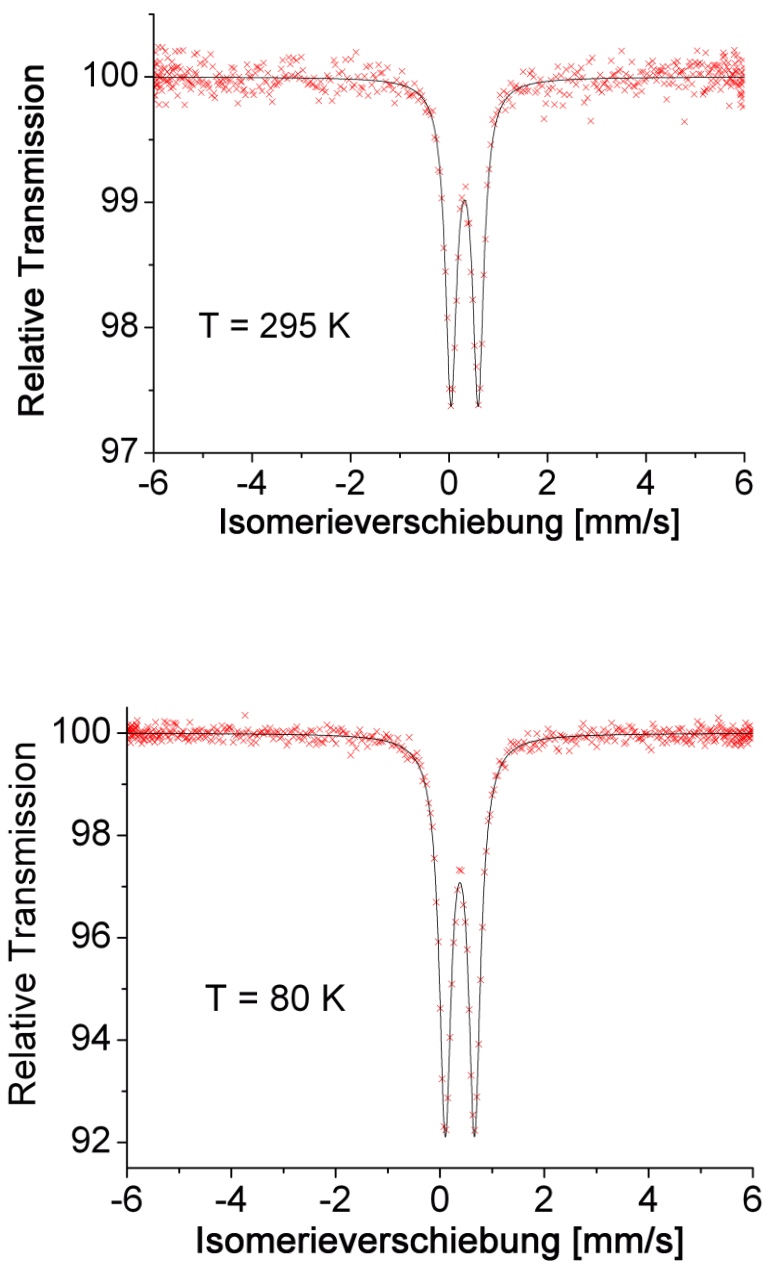
<sup>†</sup> Da die Angaben der Suszeptibilitätswerte u. a. auf der Einheit Kelvin basieren, werden in diesem Abschnitt nur absolute Temperaturen angegeben.



**Abbildung 22:** Temperaturabhängiges Suszeptibilitätsdiagramm von Fe[**19**]<sub>2</sub> im festen Zustand

Die high-spin-Population von Fe[**19**]<sub>2</sub> setzt im Festkörper bei  $\sim 250$  K ein, steigt jedoch zunächst nur sehr langsam an, um dann oberhalb der Raumtemperatur deutlich zuzunehmen. In Toluol-Lösungen beginnt der spin-crossover von Fe[**19**]<sub>2</sub> schon bei  $\sim 210$  K, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass in Lösung Packungseffekte keine Rolle spielen, während die Moleküle im Kristall eine dichte Packung aufweisen. Die daraus resultierende größere Nähe der Donor-Atome zum Metallion stabilisiert den low-spin-Zustand gegenüber der high-spin-Konfiguration.

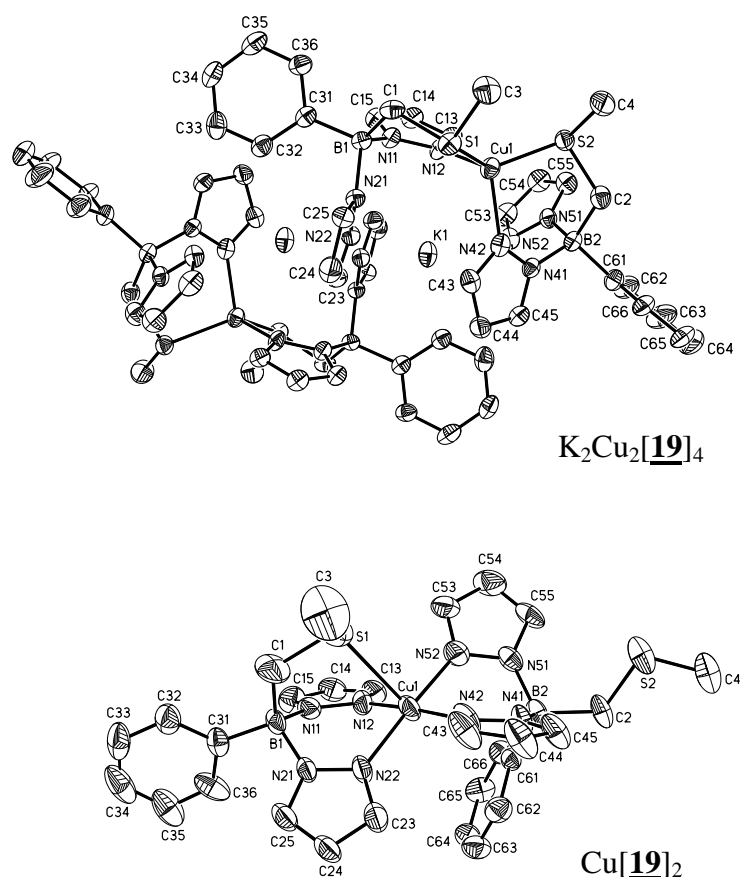
Darüber hinaus wurden Mößbauerspektren von Fe[**19**]<sub>2</sub> bei 295 K und 80 K aufgenommen (Abb. 23). In beiden Spektren ist ein symmetrisches Dublett zu sehen mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.42$  mm/s bzw.  $\delta = 0.49$  mm/s (295 K/80 K) und einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.55$  mm/s bzw.  $\Delta E_Q = 0.56$  mm/s (295 K / 80 K). In beiden Spektren sind keine Hinweise auf Fe(III)-Verunreinigungen zu finden; alle Parameter sind charakteristisch für Fe(II) im low-spin-Zustand.<sup>[79]</sup>



**Abbildung 23:** Mößbauerspektren von Fe[19]<sub>2</sub> bei 295 K und 80 K

## 2.7.2 Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexe

Über die Umsetzung des Kaliumsalzes des Liganden **[19]**<sup>-</sup> mit CuCl und CuCl<sub>2</sub> konnten der Cu(I)-Komplex K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>**[19]**<sub>4</sub> und der Cu(II)-Komplex Cu**[19]**<sub>2</sub> synthetisiert und anschließend in einkristalliner Form isoliert werden. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>**[19]**<sub>4</sub> zeigt eine für tetrakoordinierte Borzentren typische Resonanz ( $\delta^{11}\text{B}$ ) = 1.0). Bei Raumtemperatur aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>**[19]**<sub>4</sub> sind dagegen nicht interpretierbar. Der Grund dafür sind vermutlich dynamische Koordinations- und Dissoziationsprozesse zwischen den Ligandmolekülen und den Cu(I)-Ionen in Lösung. Für diese Annahme spricht, dass bei Erwärmung der Lösung auf 50 °C die beobachteten Signalsätze im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufschärfen und sich diese zu den erwartenden Integralverhältnissen von 6 (pz) : 5 (Ph) : 5 (CH<sub>2</sub>SMe) zuordnen lassen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen schärfen bei 50 °C ebenfalls deutlich auf und lassen sich eindeutig zuordnen.



**Abbildung 24:** Festkörperstrukturen von K<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>**[19]**<sub>4</sub> und Cu**[19]**<sub>2</sub> (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

In der Festkörperstruktur von  $K_2Cu_2[19]_4$  ist jedes Cu(I)-Ion von zwei Skorpionatliganden umgeben (Abb. 24). Ein Kaliumion wird benötigt, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, was dazu führt, dass der Komplex im Festkörper aufgrund von Pyrazolyl-Kalium-Wechselwirkungen dimerisiert. Die asymmetrische Einheit des Kristallgitters besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen, zentrosymmetrischen Dimeren. Im Hinblick auf die Tatsache, dass beide sehr ähnliche Bindungslängen und -winkel besitzen, soll hier nur eines der beiden Dimere diskutiert werden.

Jedes Cu(I)-Zentrum in  $K_2Cu_2[19]_4$  wird von zwei Thioether- und zwei Pyrazolyl-Gruppen verzerrt tetraedrisch koordiniert (kleinster / größter Bindungswinkel:  $N(42)-Cu(1)-S(2) = 101.3(2)^\circ$  /  $S(1)-Cu(1)-S(2) = 127.7(1)^\circ$ ). Die beiden anderen Pyrazolyl-Ringe (pzN(21), pzN(51)) fungieren als  $\sigma$ -Donoren für K(1) ( $K(1)-N(22) = 2.851(7) \text{ \AA}$ ,  $K(1)-N(52) = 2.757(7) \text{ \AA}$ ). Die weitere Absättigung der Ligandensphäre von K(1) erfolgt durch  $\pi$ -Koordination von pzN(11) und pzN(41) ( $K(1)\cdots COG = 3.207 \text{ \AA}$  bzw.  $3.108 \text{ \AA}$ ). Die beiden Dimerhälften werden über pzN(21), welches eine verbrückende Position zwischen K(1) und  $K(1^\#)$  einnimmt, zusammengehalten ( $K(1^\#)-N(22) = 2.821(4) \text{ \AA}$ ). Im Komplex  $K_2Cu_2[19]_4$  besitzen die Kupferionen eine Ligandensphäre, die der Koordinationsumgebung in den sogenannten 'blauen Kupfer-Proteinen' ähnelt. Diese spielen in der Natur als Elektronen-Transfersysteme eine wichtige Rolle (reversibler Elektronen-Übertrag:  $Cu(I) \rightleftharpoons Cu(II) + e^-$ ).<sup>[58, 80]</sup> Blaue Kupfer-Proteine weisen eine stark verzerrt tetraedrische  $[S_2, N_2]$ -Koordination des Cu(I)-Ions durch Methionin und Cysteinat sowie zwei Histidin-Reste auf.

Das im Cu(I)-Komplex  $K_2Cu_2[19]_4$  vorliegende Ligand : Metall Verhältnis von 2 : 1 bleibt im Cu(II)-Komplex  $Cu[19]_2$  erhalten. Dieser weist jedoch ein von vier Pyrazolyl-Ringen und einem (Methylthio)methyl-Substituenten quadratisch pyramidal koordiniertes Cu(II)-Ion auf (Trigonalitäts Index  $\tau = 0.05$ ). Ein (Methylthio)methyl-Substituent ist nicht in die Koordination des Übergangsmetallions involviert (Abb. 24).

Die Tatsache, dass sich das Schwefelatom in axialer Position befindet, unterscheidet den Komplex  $Cu[19]_2$  von allen anderen strukturell charakterisierten quadratisch pyramidalen  $[Cu(II)(sp^2-N)_4(SR_2)]^{n+}$  Komplexen.<sup>[81]</sup> In diesen wurde das Schwefeldonor-Atom stets in äquatorialer Position gefunden.

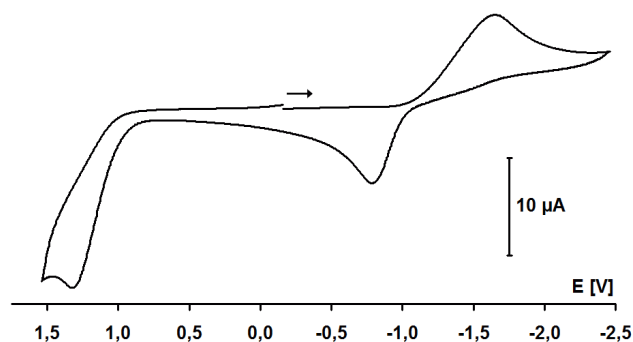


Damit füllt der Komplex  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  eine Lücke in der Serie der blauen Kupfer-Protein-Modellsysteme, da ein axialer Thioether-Donor, beteiligt an der Koordination trigonal (bi)pyramidale Geometrie aufweisender aktiver Zentren, das Redoxpotential  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$  stark erhöhen kann.<sup>[81, 82]</sup> Ein Vergleich von  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  mit dem aktiven Zentrum des Proteins  $\text{Cu(II)-Plastocyanin}$  belegt sehr ähnliche Cu-S-Bindungslängen von 2.805(3) Å ( $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$ ) bzw. 2.82 Å ( $\text{Cu(II)-Plastocyanin}$ )<sup>[83]</sup>.

Betrachtet man die Molekül-Strukturen von  $\text{K}_2\text{Cu}_2[\mathbf{19}]_4$  und  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$ , so stellt man fest, dass sie sich stark voneinander unterscheiden. Dies kann mit grundlegenden Regeln für die Wechselwirkung zwischen harten und weichen Lewis-Säuren und -Basen erklärt werden (HSAB-Konzept). Während das weiche  $\text{Cu(I)}$ -Zentrum in  $\text{K}_2\text{Cu}_2[\mathbf{19}]_4$  eine  $[\text{N}_2, \text{S}_2]$ -Koordination bevorzugt, findet man in  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  das harte  $\text{Cu(II)}$ -Ion in einer  $[\text{N}_4, \text{S}]$ -Koordinationssphäre. Um zu untersuchen, ob sich die beiden Komplexe  $\text{K}_2\text{Cu}_2[\mathbf{19}]_4$  und  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  mittels einer elektrochemisch induzierten Oxidation ineinander überführen lassen, wurden cyclovoltammetrische Messungen (vs.  $\text{FcH/FcH}^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.05 M)) durchgeführt.

Während das  $\text{K}^+$ -Salz des freien Liganden  $\text{K}[\mathbf{19}]$  im Potentialbereich zwischen 0.75 V und -1.75 V elektrochemisch inaktiv ist, setzt im anodischeren Bereich ( $> 0.75$  V) ein irreversibler Oxidationsprozess ein.

Das Cyclovoltammogramm (CV) des  $\text{Cu(I)}$ -Komplexes  $\text{KCu}[\mathbf{19}]_2$  zeigt bei einer Messung ausgehend von -1.70 V bis zu einem Potential von 0.65 V drei irreversible Redoxwellen mit den Peakpotentialen  $E_{\text{pa}} \approx -0.71$  V, 0.27 V, und  $E_{\text{pc}} \approx -1.49$  V. Dagegen werden beim  $\text{Cu(II)}$ -Komplex  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  zwei irreversible Redoxvorgänge bei  $E_{\text{pc}} \approx -1.65$  V und  $E_{\text{pa}} \approx -0.79$  V beobachtet. Unter noch stärkeren oxidativen Bedingungen findet, ebenso wie im Cyclovoltammogramm von  $\text{K}[\mathbf{19}]$ , ein weiterer irreversibler Übergang statt, was für einen Oxidationsprozess am Liganden spricht (Abb. 25).



**Abbildung 25:** Cyclovoltammogramm einer Lösung von  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (vs.  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ; Leitsalz  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.05 M))

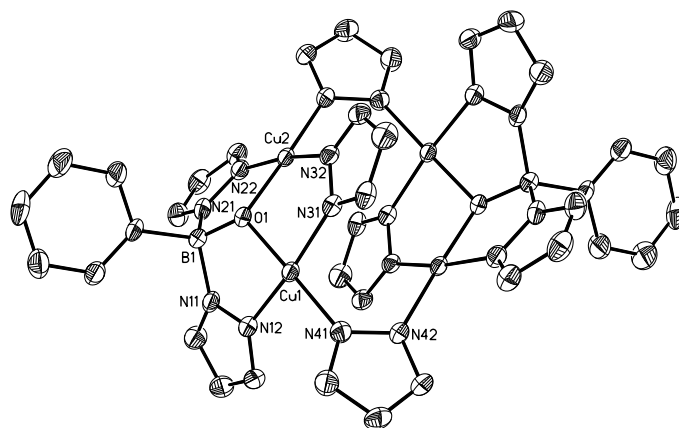
Die Bestimmung des Peakpotentials von  $\text{KCu}[\mathbf{19}]_2$  ist mit einem Fehler von  $\pm 0.05$  V behaftet. Darüber hinaus wurde im Falle von  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  eine leichte Konzentrationsabhängigkeit für  $E_{\text{pa}}$  und  $E_{\text{pc}}$  festgestellt. Vor diesem Hintergrund sind die Redoxwellen  $E_{\text{pa}} \approx -0.71$  V /  $E_{\text{pc}} \approx -1.49$  V (CV des Cu(I)-Komplexes) und  $E_{\text{pa}} \approx -0.79$  V /  $E_{\text{pc}} \approx -1.65$  V (CV des Cu(II)-Komplexes) vermutlich derselben Elektronen-Transfer-Reaktion zwischen den Spezies  $[\text{NBu}_4]\text{Cu}[\mathbf{19}]_2 \rightleftharpoons \text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  zuzuordnen.

Der sehr negative  $E_{\text{pc}}$  Wert kommt dabei vermutlich dadurch zustande, dass das Cu(II)-Ion von zwei negativ geladenen Liganden umgeben ist. Dazu kommt, dass, angenommen die molekulare Struktur von  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  in Lösung gleicht der im Festkörper, eine quadratisch-planare  $[\text{N}_4, \text{S}]$ -Koordination nicht gut geeignet ist, um ein Kupferion zu stabilisieren. Aus diesem Grund wandelt sich die zunächst erzeugte Spezies vermutlich durch eine Reorganisation der Ligandensphäre um das Cu(I)-Ion in den tetraedrischen Cu(I)-Komplex mit der Ligandensphäre  $[\text{N}_2, \text{S}_2]$  um. Dies hat zur Folge, dass eine irreversible Redoxwelle auftritt. Deren korrespondierende Welle entspricht der Transformation des tetraedrischen  $[\text{N}_2, \text{S}_2]$  Cu(I)-Komplexes in den ursprünglichen Cu(II)-Komplex.

Die Redoxwelle bei  $E_{\text{pa}} \approx 0.27$  V im Cyclovoltammogramm von  $\text{KCu}[\mathbf{19}]_2$  wurde im CV von  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  nicht nachgewiesen. Dies spricht dafür, dass das Gleichgewicht des Kationenaustauschs zu einer Koexistenz von  $\text{KCu}[\mathbf{19}]_2$  und  $(\text{NBu}_4)\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  führt, welche unterschiedliche Oxidationspotentiale (0.27 V und -0.71 V) aufweisen.

Das anodischere Redoxpotential von  $\text{KCu}[\mathbf{19}]_2$ , verglichen mit  $[\text{NBu}_4]\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$ , lässt sich mit der Annahme erklären, dass erstere Spezies als Kontaktionenpaar in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vorliegt, wohingegen letztere Spezies vermutlich solvens-separierte Ionenpaare bildet.

Als ergänzendes Experiment zur Transformation von  $\text{K}_2\text{Cu}_2[\mathbf{19}]_4$  in  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$  wurde neben den cyclovoltammetrischen Messungen die Oxidation mit Luftsauerstoff durchgeführt. Nach Behandlung von  $\text{K}_2\text{Cu}_2[\mathbf{19}]_4$  mit getrockneter Luft wurden zwei Produkte erhalten. Zum einen der mononukleare Cu(II)-Komplex  $\text{Cu}[\mathbf{19}]_2$ , darüber hinaus die tetranukleare Cu(II)-Spezies **20** (Abb. 26).



**Abbildung 26:** Festkörperstruktur des Oxidationsproduktes **20** von  $\text{K}_2\text{Cu}_2[\mathbf{19}]_4$  (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

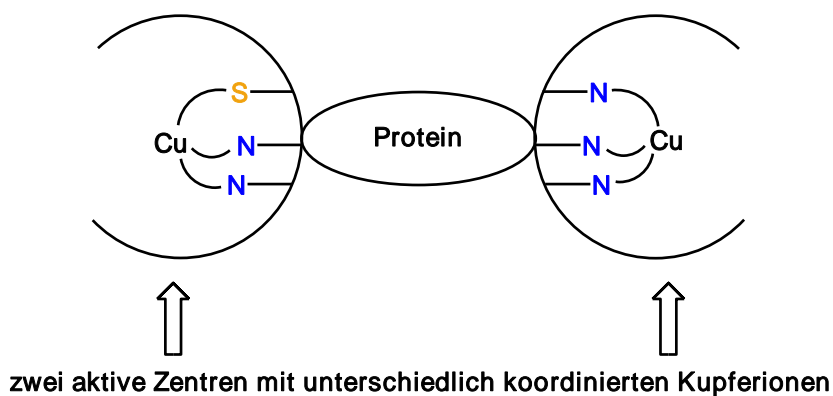
Die Bildung von **20** ist bemerkenswert, da der Komplex nicht nur Pyrazolid-Ionen enthält, sondern auch die (Methylthio)methyl-Gruppe gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht wurde. Da alle Maßnahmen getroffen wurden, Wasser von der Reaktionsmischung auszuschließen, ist davon auszugehen, dass die Einführung des Sauerstoffatoms am Skorpionatliganden über eine oxidative Aktivierung der B-C-Bindung erfolgt. Die oxidative Spaltung der B-C-Bindung erinnert dabei an die C-H-Aktivierungsreaktion der Enzyme  $D\beta M$  und PHM.<sup>[54-56]</sup>

Jede Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls **20** besteht aus einem  $[\text{PhBpz}_2(\text{O})]^{2-}$  Liganden, der über sein Sauerstoffatom zwei Cu(II)-Ionen verbrückt ( $\text{Cu}(1)\text{-O}(1) = 1.920(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}(2)\text{-O}(1) = 1.924(2) \text{ \AA}$ ). Die Bindungslänge des Pyrazolyl-Stickstoffatoms N(12) zu Cu(1) entspricht der von N(22) zu Cu(2) ( $\text{Cu}(1)\text{-N}(12) = \text{Cu}(2)\text{-N}(22) = 1.980(3) \text{ \AA}$ ). Zusätzlich zum verbrückenden O(1) sind Cu(1) und Cu(2) über ein Pyrazolid-Ion verbunden (Bindungslängen:  $\text{Cu}(1)\text{-N}(31) = 1.965(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}(2)\text{-N}(32) = 1.982(3) \text{ \AA}$ ). Die quadratisch planare Koordinationssphäre jedes Cu(II)-Ions wird durch einen zweiten Pyrazolid-Liganden vervollständigt, der die beiden Hälften des tetranuklearen Aggregats miteinander verknüpft ( $\text{Cu}(1)\text{-N}(41) = 1.976(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu}(2^{\#})\text{-N}(42) = 1.973(2) \text{ \AA}$ ). Die Verbindung **20** stellt den einzigen strukturell charakterisierten Komplex dar, welcher Pyrazolid-verbrückte vierfach koordinierte Cu(II)-Ionen enthält.

## 2.8 Heteroditope Skorpionate

### 2.8.1 Heteroditope schwefelhaltige Liganden zur Darstellung von Metalloprotein-Modellen

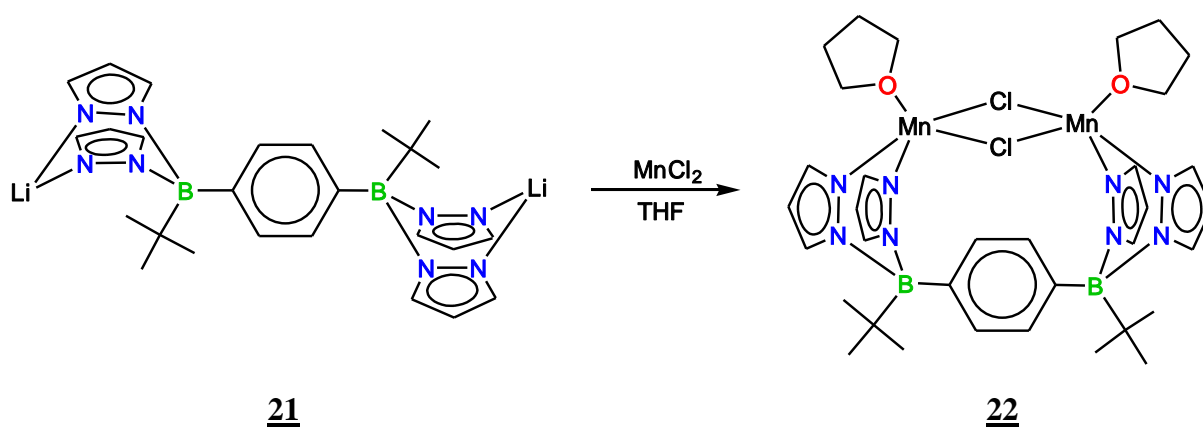
Mittels des monotopen Liganden  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{pz}_2]^-$  (**[19]**<sup>-</sup>) konnte eine  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ -Koordination von Cu(II)-Ionen verwirklicht werden. Thioether-haltige Skorpionate eignen sich daher prinzipiell zur Nachbildung der  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ -Proteintasche der Enzyme PHM und D $\beta$ M. Allerdings besitzen diese Enzyme noch ein zweites Kupferion in einer Koordinationssphäre aus drei Stickstoffdonoren (Abb. 27).



**Abbildung 27:** Schematische Darstellung der aktiven Zentren von PHM und D $\beta$ M

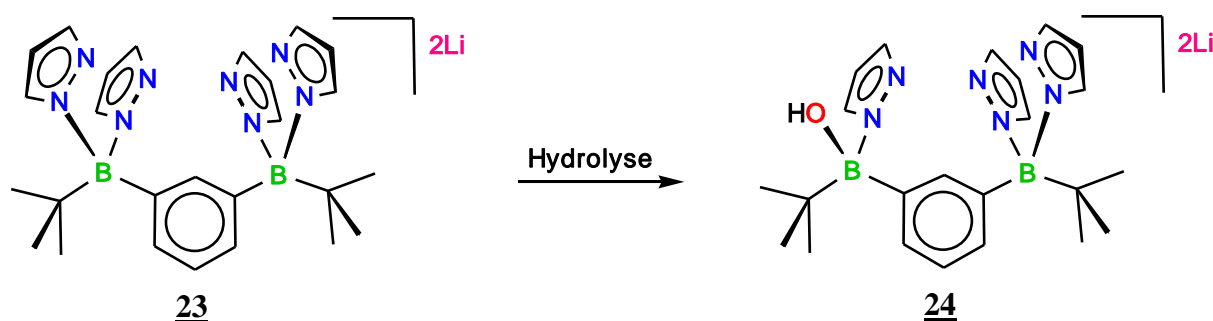
Die beiden Kupferionen in PHM und D $\beta$ M sind rund 11 Å voneinander entfernt.<sup>[84]</sup> Es existieren jedoch auch eine Reihe anderer dinuklearer Metalloproteine, bei denen der Abstand der Kupferzentren voneinander deutlich geringer ist. Der Cu-Cu-Abstand in Hämocyanin (Hc), welches in der Lage ist, reversibel Sauerstoff zu binden, beträgt beispielsweise nur 3.6 Å.<sup>[85]</sup> Auch die Tyrosinase (Ty), ein Enzym, das Sauerstoff aktivieren kann, besitzt zwei nah benachbarte Kupferzentren.<sup>[85]</sup> Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Entwicklung von Modellsystemen für diese Metalloproteine, um ihre Funktionsweise für Katalysatoren in der Oxidationschemie kopieren zu können.<sup>[85-88]</sup> Ditope Skorpionate bieten auf diesem Gebiet vielfältige Möglichkeiten, da sie in der Lage sind, zwei Metallzentren in unmittelbare Nachbarschaft zueinander zu bringen.<sup>[35]</sup> Dementsprechend hat sich unsere Gruppe in den letzten Jahren mit der Entwicklung neuartiger ditoper Skorpionatliganden befasst.<sup>[27-35, 89, 90]</sup>

So konnte beispielsweise unter Verwendung des 1,4-Phenylen-verbrückten Skorpionats **21** ein dinuklearer Metallkomplex **22** aufgebaut werden, der zwei chloridverbrückte Manganzentren enthält (Schema 7).<sup>[35]</sup>



**Schema 7:** Chloridverbrückte Mangan(II)-Zentren eines dinuklearen Skorpionatkomplexes

Um Modellsysteme für die Metalloproteine PHM und  $D\beta M$  auf Skorpionatbasis zu synthetisieren, müssen ebenfalls zwei Skorpionatfunktionen im Liganden integriert werden. Die Herausforderung besteht dabei im Aufbau eines unsymmetrischen ditopen Skorpionats, welches zwei unterschiedliche Koordinationssphären bietet. Im Gegensatz zu symmetrischen ditopen Skorpionaten wurde die gezielte Darstellung solcher Verbindungen in der Literatur bisher nicht beschrieben. Ein Hydrolyseprodukt (**24**) des symmetrischen ditopen Bis(1-pyrazolyl)borats **23** gibt allerdings einen ersten Hinweis auf die Zugänglichkeit dieser Ligandenklasse (Schema 8).<sup>[32]</sup>

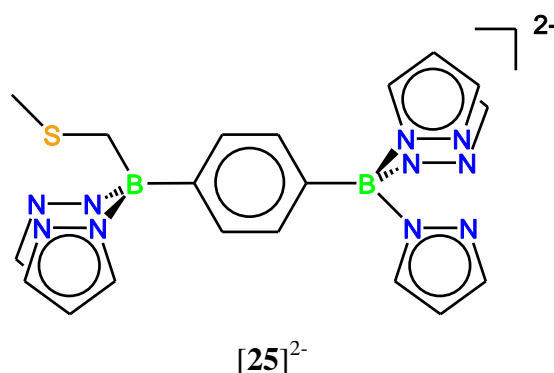


**Schema 8:** Hydrolyse des symmetrischen ditopen Bis(1-pyrazolyl)borats **23** zum unsymmetrischen ditopen Skorpionat **24**

Analog zu Enzymen, deren aktive Zentren unterschiedliche Metallionen oder dieselben Metallionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen tragen, besitzen (hetero)bimetallische Übergangsmetall-Komplexe großes Potential für die homogene Katalyse.<sup>[91-94]</sup>

## 2.8.2 Darstellung von heteroditopen Skorpionaten

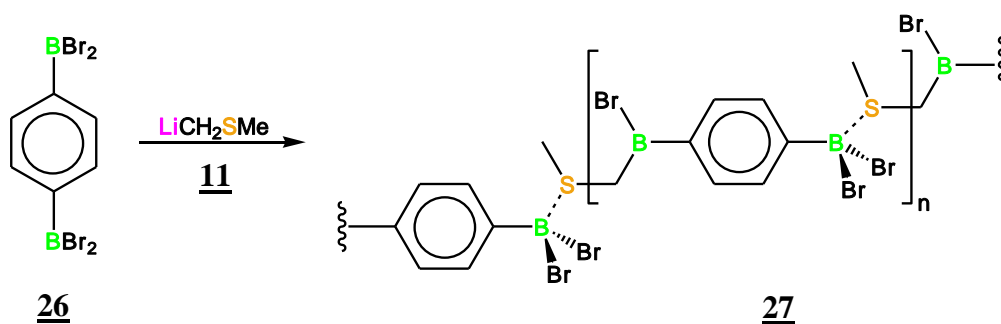
Die vorliegende Arbeit hat die Synthese des Liganden  $[25]^{2-}$  zum Ziel (Abb. 28), welcher als Grundlage für ein anorganisches Modellsystem der beiden aktiven Zentren von PHM und  $D\beta M$  dienen soll.



**Abbildung 28:** Struktur des heteroditopen Zielmoleküls  $[25]^{2-}$

Für die Synthese des Diborats  $[25]^{2-}$  musste eine neuartige Strategie erarbeitet werden. Der naheliegende Zugang, ausgehend von  $p\text{-(Br}_2\text{B)-(C}_6\text{H}_4\text{)-BBr}_2$  (**26**) und einem Äquivalent  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**), führte nicht zum Erfolg.

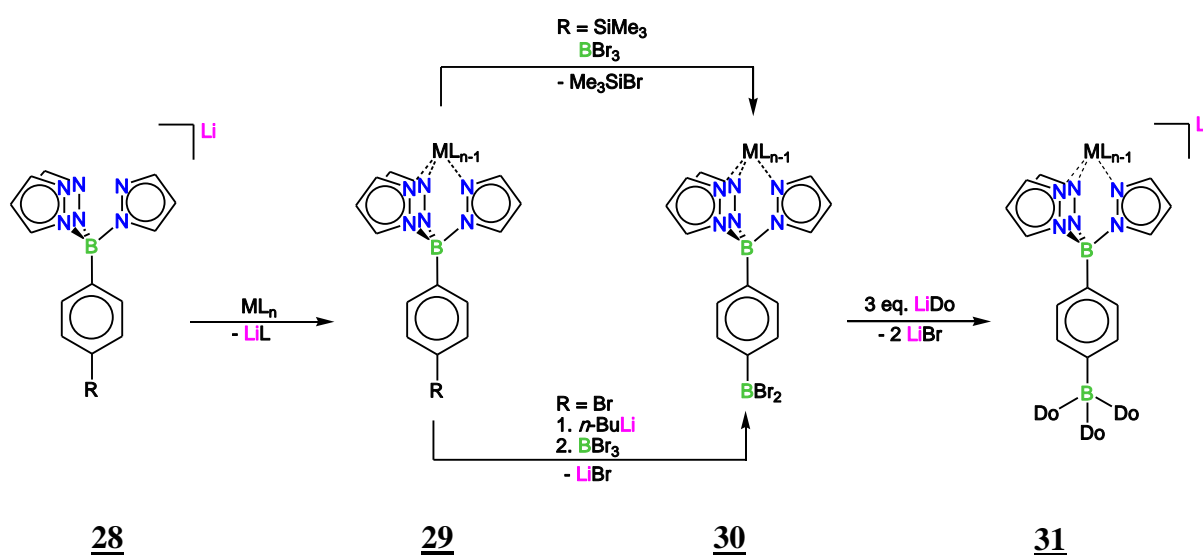
Der Grund dafür liegt vermutlich in der Ausbildung von Koordinationspolymeren des Typs **27** (Schema 9), die in gängigen donorfreien organischen Solventien unlöslich sind und daher nicht weiter zur Zielverbindung  $[25]^{2-}$  umgesetzt werden können.



**Schema 9:** Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt **27**, der Umsetzung von  $p\text{-(Br}_2\text{B)-(C}_6\text{H}_4\text{)-BBr}_2$  (**26**) mit  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**).

### 2.8.2.1 Synthesekonzept: Komplexierung von Metallionen zum Schutz der Tris(1-pyrazolyl)borat-Funktionen vor elektrophilem Angriff

Um die Koordinationspolymerbildung (vgl. Schema 9) zu unterbinden, erschien der sequentielle Aufbau heteroditoper Skorpionate besonders vielversprechend. Dazu musste zunächst eine Tris(1-pyrazolyl)borat-Funktion im Molekül verankert (**28**) und durch Überführung in einen inerten Komplex des Typs **29** gegen Lewis-Säuren geschützt werden. Anschließend sollte es möglich sein, über die borylierte Zwischenstufe **30** die zweite Skorpionatfunktion im Molekül zu integrieren und das heteroditope Skorpionat **31** zugänglich zu machen (Schema 10).



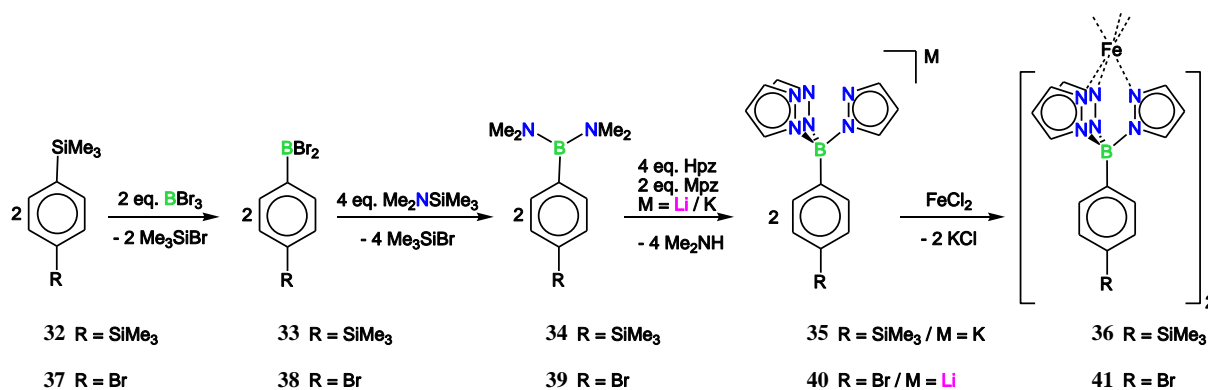
**Schema 10:** Synthesestrategie zur sequentiellen Darstellung eines heteroditopen Skorpionats (**31**) über die Zwischenstufe eines inerten Komplexes des Typs **29**

Für die Darstellung eines inerten Komplexes des Typs **29** erschienen Fe(II)-Ionen besonders geeignet, da diese gleichzeitig zwei Tris(1-pyrazolyl)borat-Liganden zu binden vermögen und dabei eine diamagnetische low-spin-Konformation<sup>[77]</sup> einnehmen, welche die NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsverlaufs erleichtert.

Als Ausgangspunkt für die Synthesesequenz diente *p*-(Me<sub>3</sub>Si)-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-SiMe<sub>3</sub> (**32**), welches über einen Silizium-Bor-Austausch stöchiometriegesteuert selektiv zu *p*-(Me<sub>3</sub>Si)-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-BBr<sub>2</sub> (**33**) umgesetzt wurde.<sup>[95]</sup>



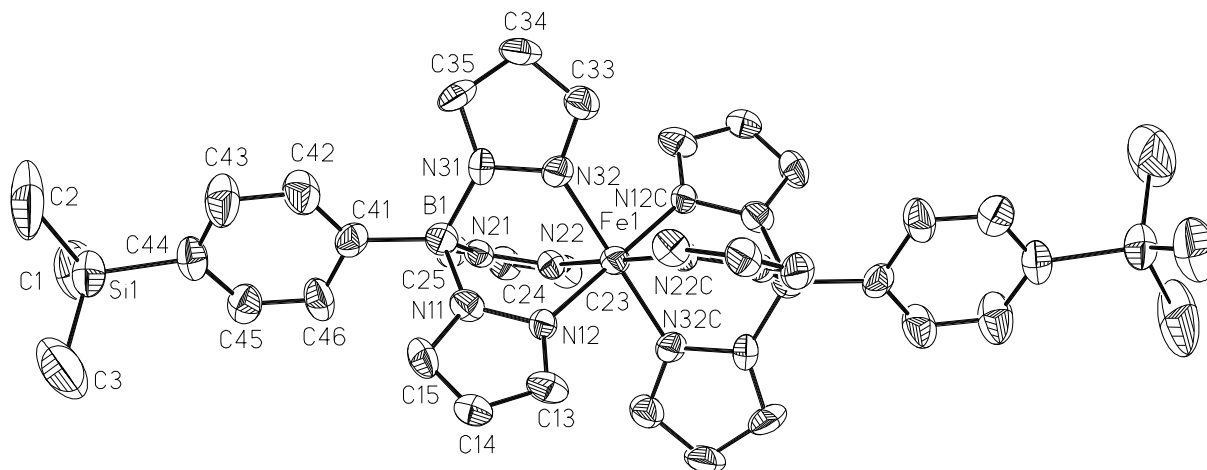
Der Aminierung mit  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  zu  $p\text{-(Me}_3\text{Si)-(C}_6\text{H}_4\text{)-B(NMe}_2\text{)}_2$  (**34**)<sup>[1]</sup> folgte die Umsetzung mit Pyrazol und Kaliumpyrazolid zum Tris(1-pyrazolyl)borat **35**<sup>[1]</sup>. Das bisher nicht literaturbekannte Skorpionat **35** wurde im Anschluss mit Fe(II)chlorid in den inerten Oktaederkomplex **36**<sup>[1]</sup> überführt (Schema 11).



### Schema 11: Darstellung der Fe(II)-Komplexe **36** und **41**

Der diamagnetische Komplex **36** wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum finden sich die beiden Resonanzen des AA'BB'-Spinsystems mit der charakteristischen Dublett-Aufspaltung ( $\delta = 8.16, 7.70$ ). Es wird ein Signal-Satz für die Pyrazolyl-Ringe ( $\delta(^1\text{H}) = 7.92, 7.08, 6.14$ ) und die Resonanz der Silylgruppe bei  $\delta(^1\text{H}) = 0.38$  beobachtet. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist ebenfalls einen Signal-Satz für die Pyrazolyl-Ringe bei  $\delta = 150.6, 138.8$  und  $107.2$  auf. Das SiMe<sub>3</sub>-Signal wird bei  $\delta(^{13}\text{C}) = -1.3$  und die nicht funktionalisierten C-Atome der Phenylen-Brücke werden bei  $\delta(^{13}\text{C}) = 134.5, 133.9$  beobachtet. Das <sup>11</sup>B-Signal tritt wie erwartet im tetrakoordinierten Bereich bei  $\delta = -0.6$  mit einer Halbhöhenbreite von  $h_{1/2} = 600$  Hz auf.

Aus einer Toluol-Lösung des Komplexes **36** konnten Einkristalle gewonnen werden, die es erlaubten, mittels Röntgenstrukturanalyse die Festkörperstruktur zu bestimmen (Abb. 29). Die Verbindung kristallisiert aus Toluol in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1. Dabei befinden sich drei halbe Komplexe **36** und zwei Toluol-Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Das Eisenion ist oktaedrisch koordiniert und die Bindungslängen zu den koordinierenden Stickstoffatomen der Pyrazolyl-Ringe (Fe(1)-N(12) = 1.949(8) Å, Fe(1)-N(22) = 1.976(8) Å, Fe(1)-N(32) = 1.974(8) Å) entsprechen den typischen Werten für einen Fe(II)-Komplex im low-spin-Zustand (vgl. Kapitel 2.7.1).<sup>[77]</sup>



**Abbildung 29:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des  $\text{Fe}[p\text{-(Me}_3\text{Si)-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3\text{]}_2$ -Komplexes **36** (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Leider stellte sich anschließend heraus, dass die Silylgruppen von **36** bei Raumtemperatur durch Reaktion mit  $\text{BBr}_3$  nicht gegen Boryl-Substituenten ausgetauscht werden können. Die Reaktionsführung bei höheren Temperaturen führte zur Zersetzung des Komplexes.

Um das Zersetzungsproblem zu umgehen, sollte der Komplex  $\text{Fe}[p\text{-Br-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3\text{]}_2$  (**41**; Schema 11) dargestellt werden. Nach einem Lithium-Halogen-Austausch (**42**; Schema 12) sollte die Einführung eines zweiten Boryl-Substituenten bei niedrigeren Temperaturen möglich sein (vgl. Schema 10). Vergleichbare Reaktionen wurden von Faller und White durchgeführt, indem sie den  $\text{Co(II)}$ -Komplex  $\text{Co}[p\text{-Br-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3]$  zunächst über einen Lithium-Halogen-Austausch lithiierten und dann organische Reste wie Carbonsäure- und Estergruppen an den Phenyl-Substituenten einführten.<sup>[96]</sup>

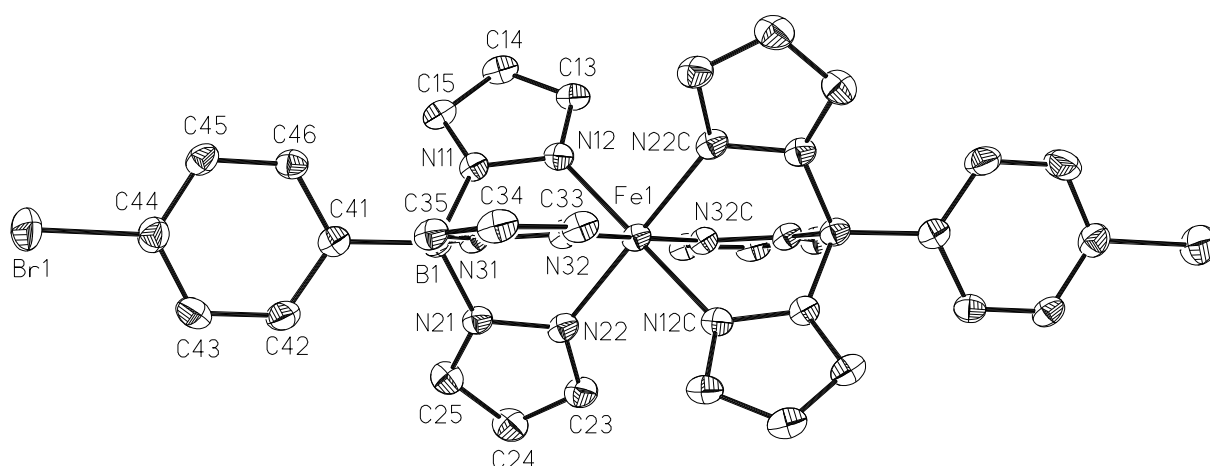
Ausgangspunkt der Synthese von **41** war  $p\text{-Br-(C}_6\text{H}_4\text{)-SiMe}_3$  (**37**), welches analog zur Darstellung von **36** zunächst boryliert (**38**)<sup>[97]</sup>, dann aminiert (**39**)<sup>[IV]</sup> und anschließend mit Pyrazol und Lithiumpyrazolid in das  $\text{Li}^+$ -Skorpionat (**40**)<sup>[96, 97]; [V]</sup> überführt wurde. Nach Umsalzung mit  $\text{Fe(II)}$ chlorid konnte der Komplex **41**<sup>[VI]</sup> isoliert werden (Schema 11).

Die diamagnetische Verbindung **41** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man zwei Resonanzen des AA'BB'-Spinsystems des *para*-substituierten Phenylen-Ringes ( $\delta = 8.07, 7.75$ ), die zu Dubletts aufspalten.

Für die Pyrazolyl-Substituenten wird wiederum nur ein Signalsatz beobachtet ( $\delta(^1\text{H}) = 7.87, 6.96, 6.29$ ), welcher im erwarteten Integralverhältnis von 9 : 4 zu den Protonenresonanzen der Phenylen-Substituenten steht.

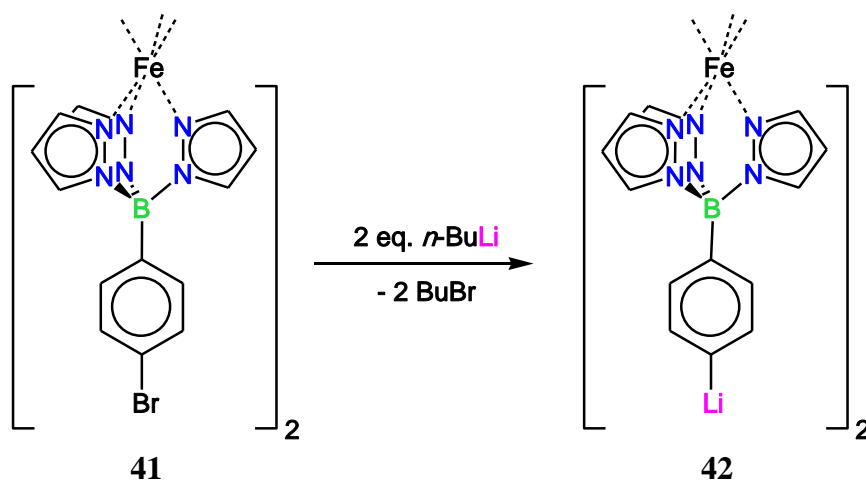
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **41** weist zwei Signale für die nicht funktionalisierten C-Atome des Phenylen-Rings auf ( $\delta = 137.8, 131.9$ ), eine Resonanz bei  $\delta = 123.5$  für das Bromsubstituierte C-Atom sowie Signale bei  $\delta = 150.9, 139.8, 107.7$ , die den Pyrazolyl-Ringen zuzuordnen sind. Das C-Atom am Borat-Zentrum zeigt bei Raumtemperatur kein detektierbares Signal, während im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum eine für tetrakoordinierte Spezies typische Resonanz bei  $\delta(^{11}\text{B}) = -1.0$  auftritt.

Die Festkörperstruktur von **41** konnte mit aus einer Toluol-Lösung isolierten Einkristallen aufgeklärt werden (Abb. 30). Der Komplex kristallisiert ebenso wie **36** in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe  $P-1$ . In das Kristallgitter Festkörperstruktur von **41** sind fünf Toluol-Moleküle pro drei Ligandmoleküle eingelagert. Es handelt sich bei **41** um einen Komplex, bei dem sich das Eisenion in einer oktaedrischen Koordination befindet. Die Bindungslängen des Fe(II)-Ions zu den koordinierenden Stickstoffatomen der Pyrazolyl-Ringe ( $\text{Fe}(1)\text{-N}(12) = 1.990(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}(1)\text{-N}(22) = 1.989(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}(1)\text{-N}(32) = 1.955(2) \text{ \AA}$ ) bewegen sich im für low-spin Fe(II) zu erwartenden Bereich (vgl. Kapitel 2.7.1).<sup>[77]</sup>



**Abbildung 30:** Festkörperstruktur von  $\text{Fe}[\textit{p}\text{-Br-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3\text{]}_2$  (**41**) (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Durch einen Lithium-Halogen-Austausch sollte **41** in den Komplex  $\text{Fe}[\textit{p}\text{-Li-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3\text{]}_2$  **42** überführt werden (Schema 12).



**Schema 12:** Synthesestrategie zur Darstellung des Komplexes  $\text{Fe}[\textit{p}\text{-Li-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3\text{]}_2$  **42**

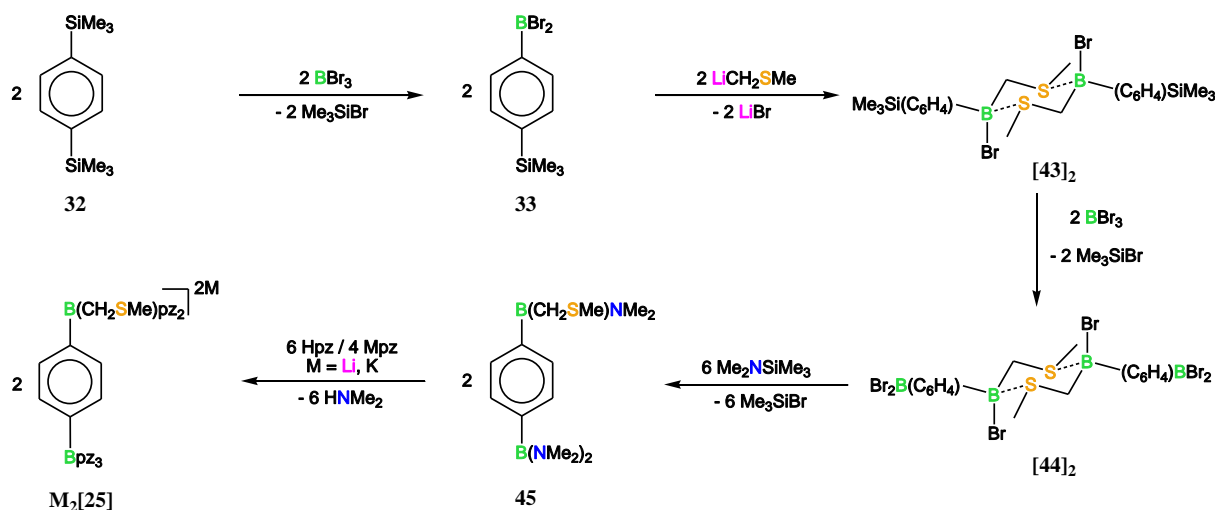
Dieser könnte dann durch Austausch des Lithium- gegen einen Boryl-Substituenten in das Zielmolekül  $\text{Fe}[\textit{p}\text{-Br}_2\text{B-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3\text{]}_2$  (**30**) transformiert werden, welches zum Aufbau einer Vielzahl unsymmetrisch substituierter ditoper Skorpionate geeignet wäre (vgl. Schema 10).

Im Rahmen der praktischen Umsetzung dieses Konzepts traten jedoch Probleme bereits beim Lithierungsschritt auf. Die lithiierte Spezies **42** konnte nicht isoliert und charakterisiert werden. Auch nach der *in-situ* Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  gelang es nicht, ein definiertes Produkt zu isolieren.

### 2.8.2.2 Synthese des unsymmetrischen heteroditopen Skorpionatliganden $[\textit{p}\text{-(pz}_3\text{B)-(C}_6\text{H}_4\text{)-B(CH}_2\text{SMe)pz}_2\text{]}^{2-}$

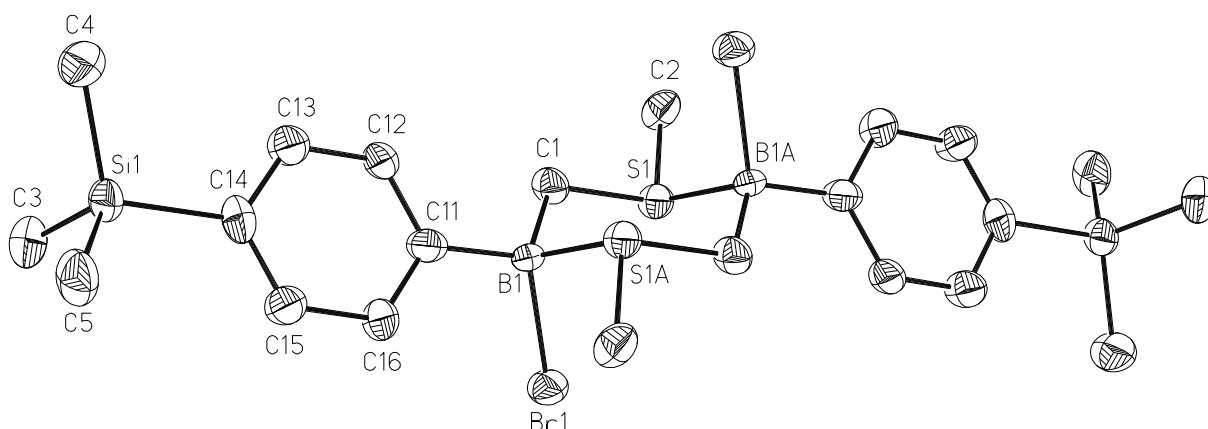
Die Übergangsmetallionen-freie Darstellung des heteroditopen Skorpionats  $[\textit{p}\text{-(pz}_3\text{B)-(C}_6\text{H}_4\text{)-B(CH}_2\text{SMe)pz}_2\text{]}^{2-}$  [**25**]<sup>2-</sup> wurde von der Beobachtung inspiriert, dass (Methylthio)methyl-Borane dimere Addukte ausbilden (vgl. Kapitel 2.5). Auf diese Weise sind die freien Elektronenpaare der Schwefeldonoren durch die Koordination an das Lewis-saure Borzentrum gegenüber einem elektrophilen Angriff geschützt (**43**, Schema 13).

Die zweite Borfunktionalität kann daher durch Silizium-Bor-Austausch mit  $\text{BBr}_3$  in die *para*-Position des bereits borylierten Phenyl-Rings eingeführt und das Dimer  $[\mathbf{44}]_2$  über eine gut etablierte Syntheseroute zur Darstellung von Pyrazolylboraten<sup>[33]</sup> in das heteroditope Skorpionat  $[\mathbf{25}]^{2-}$  überführt werden (Schema 13).<sup>[65]</sup>



**Schema 13:** Darstellung des Thioether-haltigen heteroditopen Skorpionatliganden  $[\mathbf{25}]^{2-}$

Die NMR-Daten von  $[\mathbf{43}]_2$  ähneln, abgesehen von dem gut aufgelösten AA'BB' Signalsatz für das aromatische System ( $\delta^1\text{H}$ ) = 7.94, 7.59;  $\delta^{13}\text{C}$ ) = 133.4, 132.8) und der Resonanz für den  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten ( $\delta^1\text{H}$ ) = 0.27 /  $\delta^{13}\text{C}$ ) = -1.0), denen von  $[\mathbf{8}]_2$ .



**Abbildung 31:** Festkörperstruktur des Dimers  $[\textit{p}\text{-}(\text{Me}_3\text{Si})\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-B}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}]_2$  ( $[\mathbf{43}]_2$ ) (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

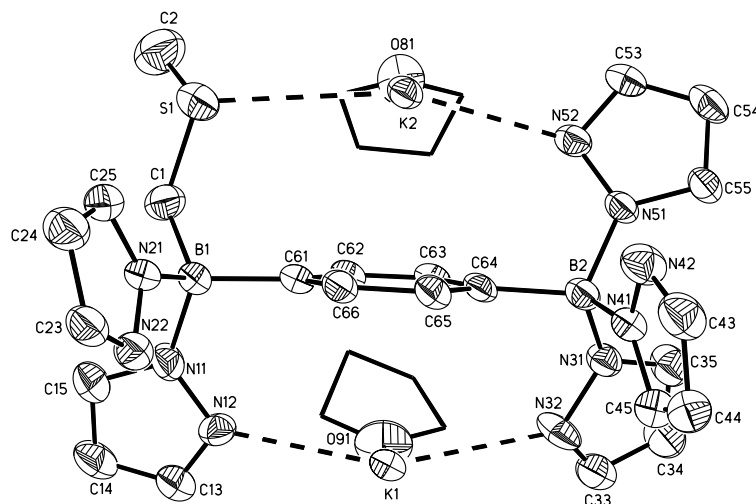
Die Festkörperstruktur von **[43]<sub>2</sub>** wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 31). Erwartungsgemäß bildet **[43]<sub>2</sub>** ebenso wie die Verbindungen **[PhB(CH<sub>2</sub>SMe)Br]<sub>2</sub>** **[8]<sub>2</sub>** und **[PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>** **[17]<sub>2</sub>** einen sechsgliedrigen Heterozyklus aus, welcher im Festkörper eine Sesselkonformation einnimmt. Dabei befinden sich die Phenyl- und Methyl-Reste in äquatorialen Positionen, während die Brom-Substituenten axial stehen.

Als Indikatoren für die erfolgreiche Substitution der SiMe<sub>3</sub>- gegen BBr<sub>2</sub>-Gruppen (**[43]<sub>2</sub>** → **[44]<sub>2</sub>**) diente das Verschwinden von den Methyl-Resonanzen der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen und die Verschiebung der <sup>13</sup>C-Resonanz des *p*-Phenylens zu tieferem Feld aufgrund des Einflusses der elektronenziehenden Dibromboryl-Substituenten ( $\delta(^{13}\text{C}) = 137.5, 132.9$ ). Während das <sup>11</sup>B-NMR-Signal des vierfach-koordinierten Boratoms in *d*<sub>8</sub>-Toluol bei  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.2$  auftrat, konnte überraschenderweise keine Resonanz der BBr<sub>2</sub>-Gruppe für **[44]<sub>2</sub>** detektiert werden.

Dieses Problem bestand nicht mehr nach Aminierung von **[44]<sub>2</sub>** zur Verbindung **45**, welche zwei unterschiedliche <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen aufwies ( $\delta(^{11}\text{B}) = 40.7, 33.1$ ). Die vier Methylgruppen des B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Fragments sind bei Raumtemperatur alle äquivalent ( $\delta(^1\text{H}) = 2.64, 12\text{H}$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 41.3$ ), wohingegen die Resonanzen der B(CH<sub>2</sub>SMe)(NMe<sub>2</sub>)-Gruppen als zwei Singulets bei  $\delta(^1\text{H}) = 2.69 (3\text{H}) / 2.57 (3\text{H})$  bzw.  $\delta(^{13}\text{C}) = 41.2 / 39.8$  erscheinen. Das Auftreten zweier Singulets in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ist auf die Rotationsbarriere um die B-N-Bindung zurückzuführen. Diese sorgt dafür, dass die beiden Methylgruppen am Stickstoffatom chemisch nicht äquivalent sind. Im Falle von B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> tritt dagegen Resonanz-Sättigung mit einem daraus resultierenden kleineren Anteil der N-B- $\pi$ -Bindung ein. Alle Methylgruppen der Amino-Substituenten sind daher chemisch äquivalent, da die Rotation um die B-N-Bindung auf der NMR-Zeitskala schnell verläuft.<sup>[98]</sup>

Ausgehend von **45** wurde der Ligand **[25]<sup>2-</sup>** durch Einführung von Pyrazolyl-Substituenten als Kalium- und Lithiumsalz dargestellt und NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Die NMR-Spektren der heteroditopen Skorpionate Li<sub>2</sub>**[25]** und K<sub>2</sub>**[25]** entsprechen dabei einer Kombination der beobachteten Resonanzen für die Borat-Funktionalitäten der Liganden **[PhBpz<sub>3</sub>]<sup>-</sup>**<sup>[99]</sup> und **[PhB(CH<sub>2</sub>SMe)pz<sub>2</sub>]** (**[19]**). Der Signalsatz der *p*-Phenylen-Brücke erscheint bei  $\delta(^1\text{H}) = 6.42\text{-}6.30$  (Li<sub>2</sub>**[25]**) /  $7.02\text{-}6.89$  (K<sub>2</sub>**[25]**) und  $\delta(^{13}\text{C}) = 132.3, 131.1$  (Li<sub>2</sub>**[25]**) /  $133.6, 133.0$  (K<sub>2</sub>**[25]**).

Das Kaliumsalz des heteroditopen Skorpionats  $K_2[25]$  kristallisiert aus THF zusammen mit drei Solvensmolekülen aus. Zwei THF-Moleküle koordinieren die beiden  $K^+$ -Ionen ( $K_2[25](THF)_2$ ), das dritte THF-Molekül ist im Kristallgitter eingebaut, ohne als Ligand zu wirken. Ebenso wie  $K[19]$  bildet  $K_2[25](THF)_2$  im Festkörper eine Polymerstruktur aus. Einen Ausschnitt der Festkörperstruktur des Polymers zeigt Abb. 32.



**Abbildung 32:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des Kaliumsalzes des heteroditopen Skorpionats  $K_2[25](THF)_2$  (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

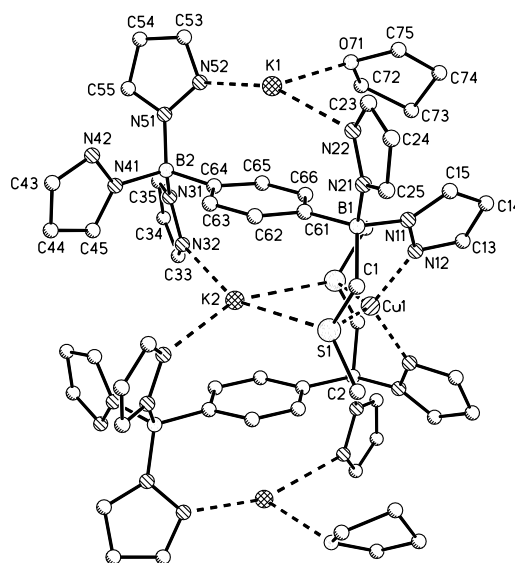
In Analogie zur Festkörperstruktur von  $K[19]$  nimmt der Phenylen-Ring von  $K_2[25](THF)_2$  an der Kalium-Koordination teil. Dabei wird ein inverser Sandwich-Komplex gebildet, bei dem zwei  $K^+$ -Ionen an zwei gegenüberliegende Seiten desselben  $\pi$ -Elektronen-Systems gebunden sind ( $K(1)\cdots COG(Ar) = 2.988 \text{ \AA}$ ,  $K(2)\cdots COG(Ar) = 3.045 \text{ \AA}$ ;  $K(1)\cdots COG(Ar)\cdots K(2) = 164.6^\circ$ ). Zusätzlich zur Koordination an den Phenylen-Ring und einen THF Liganden ist das  $K^+$ -Ion  $K(1)$  an den Pyrazolyl-Ring pzN(11) des Heteroskorpionat-Fragments und pzN(31) der Homoskorpionat-Funktion gebunden ( $\sigma$ -Bindungen;  $K(1)-N(12) = 2.856(5) \text{ \AA}$ ,  $K(1)-N(32) = 2.910(6) \text{ \AA}$ ).  $K(2)$  bindet an pzN(51) ( $\sigma$ -Bindung;  $K(2)-N(52) = 3.389(5) \text{ \AA}$ ) und die Thioether-Seitenkette ( $K(2)-S(1) = 3.363(2) \text{ \AA}$ ). Die K-S-Wechselwirkung ist bemerkenswert, da keine (Methylthio)methyl-Koordination in der Festkörperstruktur des monotopen Skorpionats  $K[19]$  besteht.

Interessant ist zudem die *trans*-Chelatisierung des  $K^+$ -Ions durch zwei verschiedene Skorpionat-Funktionen statt der *cis*-Chelatisierung durch entweder das Tris(1-pyrazolyl)borat oder das (Methylthio)methyl-Borat.

Die Pyrazolyl-Ringe pzN(21) und pzN(41) sind nicht an der Koordination von K(1) oder K(2) beteiligt, binden jedoch an Kaliumionen benachbarter Komplexeinheiten ( $\sigma$ -Bindungen). Darüber hinaus bestehen kurze intermolekulare Bindungen zwischen diesen Kaliumionen und den  $\pi$ -Systemen der Pyrazolyl-Ringe pzN(11) und pzN(51).

### 2.8.3 Cu(I)-Komplex des heteroditopen Skorpionatliganden [*p*-(pz<sub>3</sub>B)-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-B(CH<sub>2</sub>SMe)pz<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>

Um die Koordinationseigenschaften des Liganden **[25]**<sup>2-</sup> zu untersuchen und damit die prinzipielle Tauglichkeit als anorganisches Modellsystem für die aktiven Zentren der PHM und der D $\beta$ M zu testen, wurde das Koordinationsverhalten von **[25]**<sup>2-</sup> gegenüber Cu(I)-Salzen untersucht. Der Cu(I)-Komplex  $K_3Cu$ [**25**]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> ist durch Reaktion des heteroditopen Skorpionats  $K_2$ [**25**] in THF mit 3.3 eq. Cu(I)chlorid zugänglich und kristallisiert in Form eines Koordinationspolymers. Die Wiederholeinheit weist eine  $C_2$ -Achse durch Cu(1) und K(2) auf (Abb. 33).



**Abbildung 33:** Festkörperstruktur des heteroditopen Cu(I)-Skorpionatkomplexes  $K_3Cu$ [**25**]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>



Die Festkörperstruktur von  $\text{K}_3\text{Cu}[\underline{25}]_2(\text{THF})_2$  steht in enger Verwandtschaft zum Cu(I)-Komplex des monotopen  $[N,N,S]$ -Skorpionats ( $\text{KCu}[\underline{19}]_2$ ). Das weiche Cu(I)-Ion wird tetraedrisch von zwei Schwefel- und zwei Stickstoffatomen zweier Ligandmoleküle koordiniert. Vergleicht man die Cu-S-Bindungslängen von  $\text{KCu}[\underline{19}]_2$  (2.264(2) Å) mit denen von  $\text{K}_3\text{Cu}[\underline{25}]_2(\text{THF})_2$  (2.361(2) Å), so stellt man fest, dass sich diese ebenso wie die Cu-N-Bindungslängen (2.048(7) Å ( $\text{KCu}[\underline{19}]_2$ ); 2.023(7) Å ( $\text{K}_3\text{Cu}[\underline{25}]_2(\text{THF})_2$ )) ähneln.

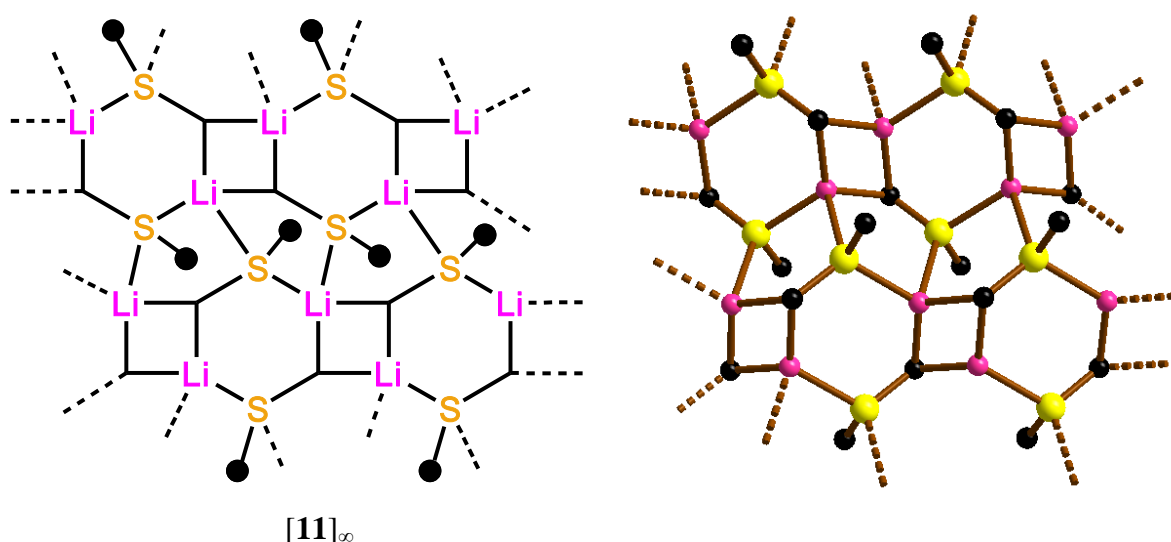
Die beiden Tris(1-pyrazolyl)borat-Gruppen von  $\text{K}_3\text{Cu}[\underline{25}]_2(\text{THF})_2$  binden gemeinsam an das Kaliumion K(2), wobei die Bindungslänge 2.840(8) Å beträgt. Zusätzlich wird K(2) von den Schwefelatomen ( $\text{K}(2)\text{-S}(1) = 3.385(3)$  Å) und den Phenylen-Ringen koordiniert ( $\text{K}(2)\text{-COG}(\text{C}_6\text{H}_4) = 3.051$  Å). Darüber hinaus binden zwei weitere Kaliumionen, K(1) und das symmetrieverwandte  $\text{K}(1^\#)$ , an den Metallomakrozyklus, um die Ladungsneutralität zu wahren. Sehr interessant ist die offensichtliche Ähnlichkeit der Koordinationssphären von K(1) / K(2) in den Festkörperstrukturen des Kaliumsalzes  $\text{K}_2[\underline{25}](\text{THF})_2$  und des Cu(I)-Komplexes  $\text{K}_3\text{Cu}[\underline{25}]_2(\text{THF})_2$ .

Die Synthese des heteroditopen Skorpionatliganden  $[\underline{25}]^{2-}$  und das Studium seines Koordinationsverhaltens gegenüber CuCl mündete in der Darstellung des heterobimetallischen Komplexes  $\text{K}_3\text{Cu}[\underline{25}]_2(\text{THF})_2$ . Damit war die Aufgabe erfüllt, einen Skorpionat-basierten Komplex darzustellen, der als Modellsystem für die Monooxygenasen PHM und D $\beta$ M dienen kann. Das vorrangige Ziel zukünftiger Arbeiten zur Optimierung des Liganden  $[\underline{25}]^{2-}$  sollte darin bestehen, die Neigung zur Ausbildung von Komplexen mit zwei Ligandmolekülen zu unterbinden. Dazu empfiehlt es sich, das heteroditope Skorpionat  $[\underline{25}]^{2-}$  durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in die 3-Position der Pyrazolyl-Ringe zu modifizieren.

### 3 Zusammenfassung

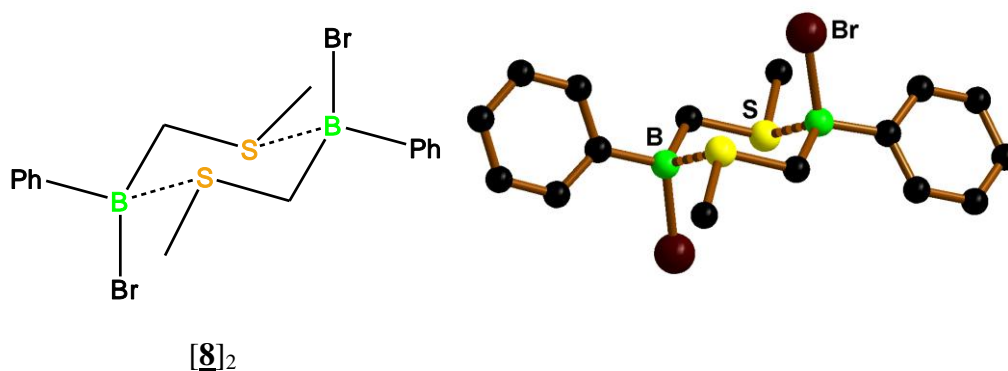
Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung Thioether-haltiger Skorpionatliganden und der Untersuchung ihrer Koordinationseigenschaften. Als Zielstruktur war ein ditopes Skorpionat vorgegeben, welches eine  $[N,N,N]$ - und eine  $[N,N,S]$ -Koordination ermöglicht und somit als Modellverbindung für die aktiven Zentren der Enzyme Dopamin  $\beta$ -Monooxygenase ( $D\beta M$ ) und Peptidylglycin  $\alpha$ -hydroxylierende Monooxygenase (PHM) dienen könnte.

Für die Synthese der Liganden war die selektive Einführung von (Methylthio)methyl-Substituenten an einem Borzentrum von grundlegender Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurde donorfreies  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**11**) als selektives Überträgerreagenz identifiziert und genutzt. Die Synthese von **11** erfolgte durch die Reaktion von  $\text{SMe}_2$  mit  $n\text{-BuLi}$  (vgl. Kapitel 2.3). Dabei fiel **11** in ausreichender Reinheit und Kristallinität an, um auf Basis von Röntgenpulveraufnahmen dessen Festkörperstruktur ( $[\mathbf{11}]_\infty$ ) bestimmen zu können. Diese besteht aus fünfgliedrigen  $\text{Li}_2\text{CS}_2$ -Ringen, die Bänder aus alternierenden vier- und sechsgliedrigen Ringen ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$ ) verknüpfen (Abb. 34; vgl. Kapitel 2.3).<sup>[62]</sup>



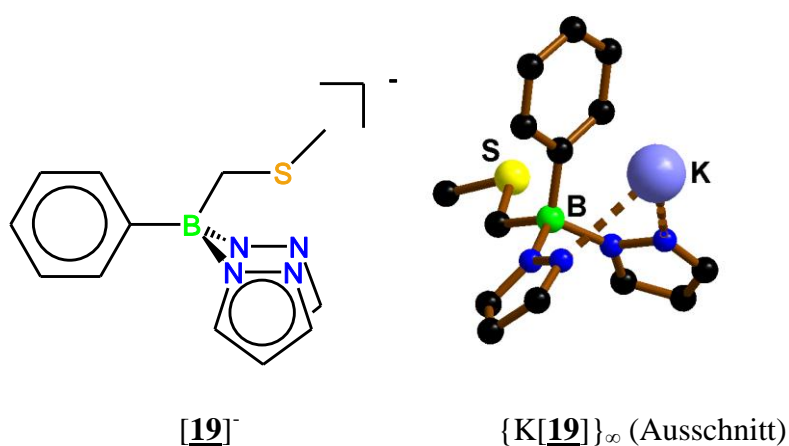
**Abbildung 34:** Schematische Darstellung und Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des Lithium-Methanids  $[\mathbf{11}]_\infty$

Mit dem Reagenz **11** gelang es, die bei der Synthese von  $\text{Li}[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]$  durchlaufenen Zwischenstufen  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})\text{Br}]_2$  (**8**)<sub>2</sub> und  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2]_2$  zu isolieren und zu charakterisieren (vgl. Kapitel 2.4). Beide Verbindungen stabilisieren sich durch Dimerisierung über die Ausbildung von B-S-Addukten. Diese liegen in Form sechsgliedriger Ringe vor, welche nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung beständig sind.<sup>[65]</sup> Als Beispiel sei hier das einfach (Methylthio)methyl-substituierte Boran **8**)<sub>2</sub> aufgeführt (Abb. 35).



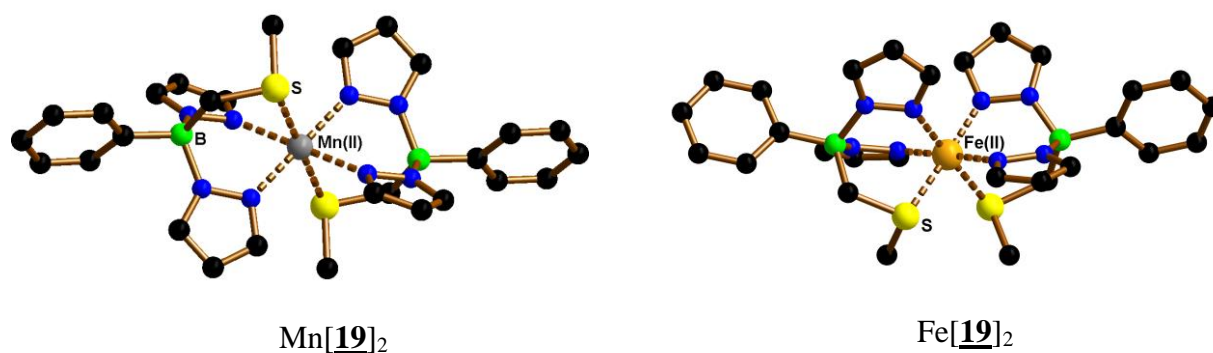
**Abbildung 35:** Schematische Darstellung und Festkörperstruktur des dimerisierten Borans **8**)<sub>2</sub>

Ausgehend von **8**)<sub>2</sub> konnte die Lücke in der homologen Reihe Thioether-substituierter Borate  $[\text{RBpz}_3]^-$  -  $[\text{RB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]^-$  mit der Synthese des Skorpionats **19**)<sup>-</sup> (Ligandensphäre  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ ) geschlossen werden (Abb. 36; vgl. Kapitel 2.6).<sup>[65]</sup>



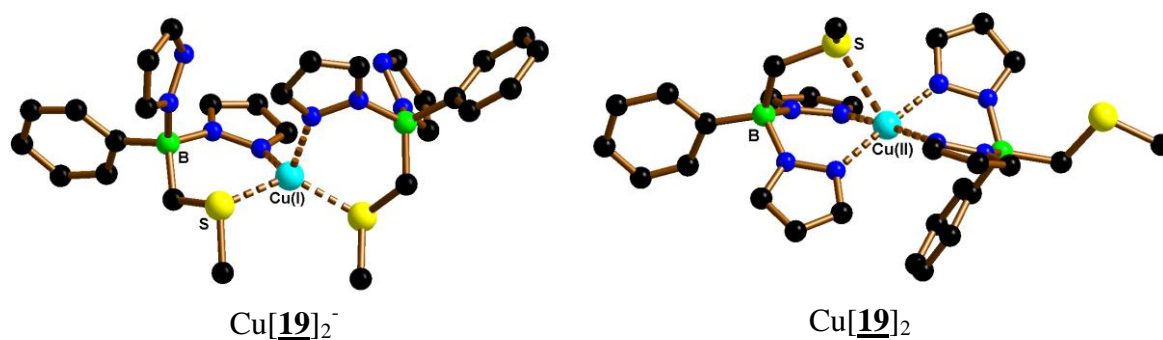
**Abbildung 36:** Schematische Darstellung des Liganden **19**)<sup>-</sup> und Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $\{\text{K}\mathbf{19}\}_\infty$

Um das Koordinationsverhalten von  $[19]^-$  gegenüber physiologisch bedeutsamen Übergangsmetallionen zu untersuchen, wurde der Ligand Umsalungen mit den Übergangsmetallhalogeniden  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $CuCl$  und  $CuCl_2$  unterworfen. In allen Fällen bildeten sich Komplexe der Stöchiometrie  $M[L]_2$ . Die oktaedrischen Komplexe  $Mn[19]_2$  und  $Fe[19]_2$  unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Strukturen im Festkörper (Abb. 37; Mn: *trans*, Fe: *cis*) und ihrer magnetischen Eigenschaften. Während der Mn(II)-Komplex  $Mn[19]_2$  in der high-spin-Konfiguration vorliegt, weist der Fe(II)-Komplex  $Fe[19]_2$  einen Temperatur-abhängigen high-spin- / low-spin-Übergang auf, der sowohl in Lösung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (Evans Methode), als auch im Festkörper (SQUID-Messungen) beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 2.7.1).<sup>[73]</sup>



**Abbildung 37:** Festkörperstrukturen der Komplexe  $Mn[19]_2$  und  $Fe[19]_2$

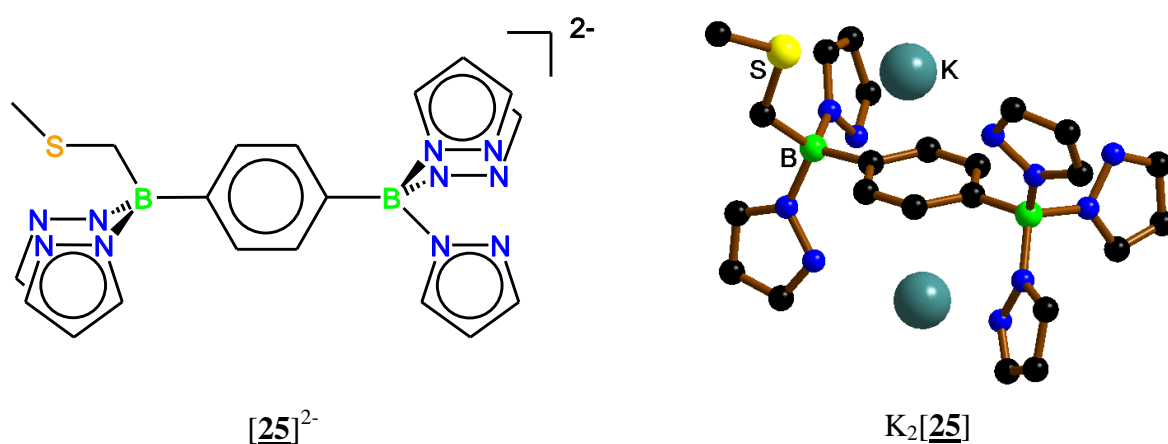
Die Festkörperstruktur von  $Cu[19]_2^-$  enthält ein tetraedrisch  $[N_2, S_2]$ -koordiniertes Cu(I)-Ion, wohingegen das Cu(II)-Ion im Komplex  $Cu[19]_2$  eine quadratisch-pyramidale  $[N_4, S]$ -Koordination bevorzugt (Abb. 38).



**Abbildung 38:** Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von  $Cu[19]_2^-$  und  $Cu[19]_2$

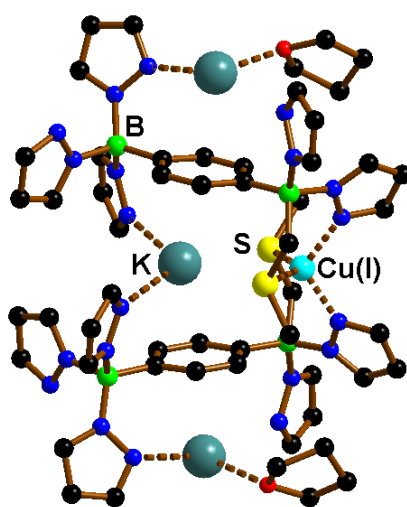
Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, dass die Reduktion des Cu(II)-Zentrums von Cu[**19**]<sub>2</sub> zu einem Cu(I)-Ion irreversibel ist, was auf eine Reorganisation der Koordinationsgeometrie bei der Umwandlung von Komplex Cu[**19**]<sub>2</sub> zu Cu[**19**]<sub>2</sub><sup>-</sup> hinweist (vgl. Kapitel 2.7.2), wie sie auch durch die unterschiedlichen Festkörperstrukturen nahegelegt wird.<sup>[65]</sup>

Mit Ligand [**19**]<sup>-</sup> lässt sich eines der beiden aktiven Zentren von PHM und DβM modellieren. Zur Nachahmung der dinuklearen Reaktivität dieser Enzyme bot es sich an, ein heteroditopes Skorpionat mit den Koordinationssphären [N,N,S] und [N,N,N] darzustellen, indem man das Fragment [**19**]<sup>-</sup> mit einem klassischen Tris(1-pyrazolyl)borat verknüpft. Dazu wurde eine Synthesestrategie entwickelt, welche es erlaubt, sequentiell zwei Borat-Funktionalitäten an einer *p*-Phenylene-Brücke aufzubauen und so zwei unterschiedliche Skorpionatfunktionen zu generieren. Am Ausgangsmolekül *p*-(Me<sub>3</sub>Si)-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-BBr<sub>2</sub> (**33**) wurde zuerst ein (Methylthio)methyl-Substituent eingeführt, der bewirkt, dass das Reaktionsprodukt unter Ausbildung von B-S-Addukten dimerisiert ([*p*-(Me<sub>3</sub>Si)-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-B(CH<sub>2</sub>SMe)Br]<sub>2</sub>; vgl. Kapitel 2.8.2.2). Diese Dimerisierung erlaubte den Austausch der SiMe<sub>3</sub>-Gruppe gegen ein BBr<sub>2</sub>-Fragment mittels BBr<sub>3</sub>, da die Schwefelatome gegen einen elektrophilen Angriff geschützt sind. Ausgehend vom Reaktionsprodukt [*p*-(Br<sub>2</sub>B)-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-B(CH<sub>2</sub>SMe)Br]<sub>2</sub> gelang anschließend über wohletablierte Syntheseschritte die Darstellung des heteroditopen Skorpionats [**25**]<sup>2-</sup> (Abb. 39; vgl. Kapitel 2.8.2.2).<sup>[65]</sup>



**Abbildung 39:** Schematische Darstellung des Liganden [**25**]<sup>2-</sup> und Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von K<sub>2</sub>[**25**](THF)<sub>2</sub> (die THF Moleküle wurden weggelassen)

Die Komplexierungsreaktion von  $[\underline{25}]^{2-}$  mit Cu(I)-Ionen ergab den Cu(I)-Komplex  $K_3Cu[\underline{25}]_2(THF)_2$ , der im Festkörper Strukturelemente von  $K_2[\underline{25}](THF)_2$  und  $Cu[\underline{19}]_2^-$  vereint. Der Komplex  $K_3Cu[\underline{25}]_2(THF)_2$  wird von zwei Ligandmolekülen aufgebaut, die analog zu  $Cu[\underline{19}]_2^-$  das Cu(I)-Ion in einer tetraedrischen  $[N_2,S_2]$ -Koordination halten. Die zur Wahrung der Ladungsneutralität nötigen Kaliumionen befinden sich ober- und unterhalb der Phenylen-Brücken, so wie es auch in  $K_2[\underline{25}](THF)_2$  der Fall ist (Abb. 40; vgl. Kapitel 2.8.3).



$K_3Cu[\underline{25}]_2(THF)_2$

**Abbildung 40:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des heteroditopen Cu(I)-Skorpionatkomplexes  $K_3Cu[\underline{25}]_2(THF)_2$

Somit ist es gelungen, auf Basis des heteroditopen Skorpionats  $[\underline{25}]^{2-}$  einen heterobimetallischen Komplex ( $K_3Cu[\underline{25}]_2(THF)_2$ ) darzustellen. Gegenstand zukünftiger Forschungen wird es sein, durch Optimierung des Liganden die Pyrazolyl-Ringe der Tris(1-pyrazolyl)borat-Funktion, welche in  $K_3Cu[\underline{25}]_2(THF)_2$  im Wesentlichen dazu dienen, die Kalium-Koordinationssphären abzusättigen, für eine weitere Kupferkoordination zu nutzen. Mit dieser Arbeit sind die Grundlagen für die gezielte Synthese heteroditoper schwefelhaltiger Skorpionatkomplexe geschaffen worden. Deren Übergangsmetallkomplexe können als Modellsysteme für Enzyme mit zwei aktiven Zentren (z. B. die Monooxygenasen PHM und  $D/\beta M$ ) dienen und besitzen somit ein großes Potential hinsichtlich Anwendungen in der homogenen Katalyse.

## 4 Experimentelle Daten

### 4.1 Allgemeines

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden mit der üblichen Schlenktechnik unter Schutzgas (Stickstoff, Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sauerstofffrei und wurden vor dem Gebrauch unter Argon frisch destilliert. Die Trocknung erfolgte mit folgenden Substanzen: Na/Benzophenon (Benzol, Toluol, Diethylether, THF), Natrium-Blei-Legierung (Pentan, Hexan), Na/Benzophenon ( $C_6D_6$ ,  $d_8$ -THF,  $d_8$ -Toluol).

*Details zu den NMR-Daten:* Die  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{11}B$ -NMR-Spektren wurden an Bruker AMX 400, Bruker AMX 300, Bruker AMX 250 bzw. Bruker DPX 250 Spektrometern aufgenommen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) wurden die Werte der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard verwendet:  $C_6D_6$ : 7.16 ( $^1H$ ), 128.1 ( $^{13}C$ );  $d_8$ -THF: 3.56, 1.71 ( $^1H$ ), 67.4, 25.3 ( $^{13}C$ );  $d_8$ -Toluol: 7.09, 7.00, 6.98, 2.09 ( $^1H$ ), 137.5, 128.9, 128.0, 125.2, 20.4 ( $^{13}C$ ). Die Verschiebungen in den  $^{11}B$ -NMR-Spektren wurden relativ zu externem  $BF_3 \cdot Et_2O$  angegeben. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen. Alle  $^{13}C$ -NMR-Spektren wurden protonenbreitbandenkoppelt. Im Folgenden sind die Abkürzungen der Signalmultiplizitäten aufgeführt: s = Singulett, m = Multipllett, n. b. = Signal im Spektrum erwartet, aber nicht beobachtet,  $h_{1/2}$  = Halbhöhenbreite.

*Details zu den Röntgenstrukturanalysen:* Alle Daten wurden auf einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer mit monochromatischer  $MoK_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) an einem im stickstoffgekühlten Öltropfen eingefrorenen Kristall gesammelt. Empirische Absorptionskorrekturen wurden über die MULABS<sup>[100]</sup> Funktion im Programm PLATON<sup>[101]</sup> durchgeführt. Die Strukturen wurden mit 'Direkten Methoden'<sup>[102]</sup> gelöst und mit anisotropen Auslenkungsparametern für Nicht-Wasserstoffatome gegen  $F^2$  unter Verwendung des SHELXL97-Programms<sup>[103]</sup> verfeinert. Alle H-Atome wurden an die idealen Positionen gesetzt und mit definierten isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert.

## 4.2 Darstellung des Komplexes $Fe[p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-Bpz_3]_2$

### <sup>[I]</sup> Synthese von $p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-B(NMe_2)_2$ **34**

Eine Lösung von  $p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-BBr_2$  **33** (1.25 g, 3.9 mmol) in Benzol (15 mL) wurde unter Rühren mit  $Me_3SiNMe_2$  (1.2 mL, 0.91 g, 7.8 mmol) versetzt und 12 h gerührt. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde ein klares gelbes Öl erhalten. Ausbeute: 0.77 g (3.1 mmol, 79 %).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  7.64–7.52 (m, 4H, ArH), 2.61 (s, 12H,  $B(NMe_2)_2$ ), 0.27 (s, 9H,  $SiMe_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  139.3 ( $CSiMe_3$ ), 133.4, 133.0 (ArC), 41.2 ( $B(NMe_2)_2$ ), -0.9 ( $SiMe_3$ ), n. b. ( $CB(NMe_2)_2$ ).  $^{11}B$ -NMR ( $C_6D_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  32.8 ( $h_{1/2} = 190$  Hz).

### <sup>[II]</sup> Synthese von $K[p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-Bpz_3]$ **35**

Kaliumpyrazolid (1.04 g, 9.8 mmol), Pyrazol (1.39 g, 20.4 mmol) und  $p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-B(NMe_2)_2$  (2.41 g, 9.7 mmol) **34** wurden in Toluol (50 mL) eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage gerührt und die überstehende klare Lösung nach Sedimentation aller festen Komponenten abgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt das Produkt als farbloser amorpher Feststoff. Ausbeute: n. b.  $^1H$ -NMR ( $d_8$ -THF, 300.0 MHz):  $\delta$  7.41 (m, 3H, pzH-3 oder 5), 7.32 (m, 2H, ArH), 7.29 (m, 3H, pzH-3 oder 5), 6.92 (m, 2H, ArH), 6.02 (m, 3H, pzH-4), 0.23 (s, 9H,  $SiMe_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $d_8$ -THF, 75.5 MHz):  $\delta$  139.8 (pzC-3 oder 5), 137.7 ( $CSiMe_3$ ), 136.0 (pzC-3 oder 5), 134.3, 132.5 (ArC), 103.3 (pzC-4), -0.8 ( $SiMe_3$ ), n. b. (CB).  $^{11}B$ -NMR ( $d_8$ -THF, 96.3 MHz):  $\delta$  1.8 ( $h_{1/2} = 210$  Hz).

### <sup>[III]</sup> Synthese von $Fe[p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-Bpz_3]_2$ **36**

Eine Reaktionsmischung von  $K[p-(Me_3Si)-(C_6H_4)-Bpz_3]$  **35** (0.087 g, 0.22 mmol) und  $FeCl_2$  (0.015 g, 0.12 mmol) in Toluol (25 mL) wurde vier Tage gerührt. Nach Sedimentation der festen Komponenten wurde die überstehende Lösung abgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein rosafarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.016 g (0.02 mmol, 18 %).  $^1H$ -NMR ( $d_8$ -Toluol, 400.1 MHz):  $\delta$  8.16 (m, 2H, ArH), 7.92 (m, 3H, pzH-3 oder 5), 7.70 (m, 2H, ArH), 7.08 (m, 3H, pzH-3 oder 5), 6.14 (m, 3H, pzH-4).



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $d_8$ -Toluol, 100.6 MHz):  $\delta$  150.6 (pzC-3 oder 5), 138.8 (pzC-3 oder 5), 134.5 (ArC), 133.9 (ArC), 107.2 (pzC-4), -1.3 (SiMe<sub>3</sub>), n. b. (CB) und (CSi).  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $d_8$ -Toluol, 128.4 MHz):  $\delta$  -0.6 ( $h_{1/2}$  = 600 Hz).

Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (deg) und Torsionswinkel (deg) der Festkörperstruktur von **36** · 4/3Toluol. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen (siehe Kapitel 2.8.2.1, Abb. 29). Fe(1)-N(12) 1.949(8), Fe(1)-N(22) 1.976(8), Fe(1)-N(32) 1.974(8), Si(1)-C(44) 1.886(11); N(12)-Fe(1)-N(22) 88.6(3), N(12)-Fe(1)-N(32) 88.9(3), N(22)-Fe(1)-N(32) 87.8(3), N(11)-B(1)-N(21) 105.9(8), N(11)-B(1)-N(31) 105.4(8), N(21)-B(1)-N(31) 105.2(8), B(1)···Fe(1)···B(1<sup>#</sup>) 180.0(0); B(1)-N(11)-N(12)-Fe(1) 4.6(11), B(1)-N(21)-N(22)-Fe(1) -1.8(10), B(1)-N(31)-N(32)-Fe(1) 3.4(11). Verwendete Symmetrieoperation um äquivalente Atome zu erzeugen: #: -x+2, -y+1, -z+2.

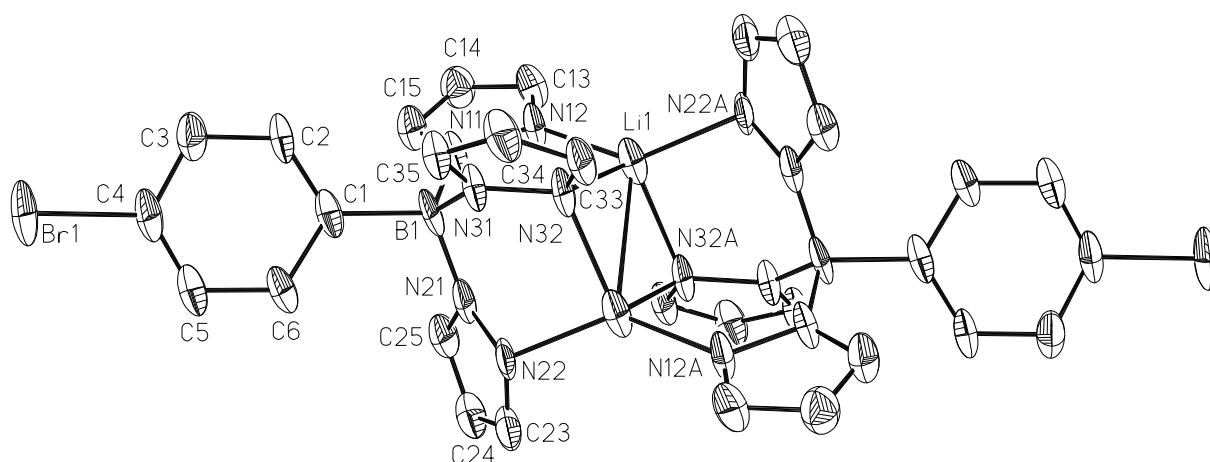
### 4.3 Darstellung des Komplexes $\text{Fe}[p\text{-Br}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-Bpz}_3]_2$

<sup>[IV]</sup> Synthese von  $p\text{-Br}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-B}(\text{NMe}_2)_2$  **39**

Eine Lösung von  $p\text{-Br}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-BBr}_2$  **38** (1.86 g, 5.7 mmol) in Benzol (13 mL) wurde über eine Spritze mit Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> (1.8 mL, 1.33 g, 11.3 mmol) versetzt und 24 h gerührt. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde ein leicht trübes orangefarbenes Öl erhalten. Ausbeute: 1.45 g (5.7 mmol, 100 %).  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.1 MHz):  $\delta$  7.42-7.02 (m, 4H, ArH), 2.48 (s, 12H, B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.4 MHz):  $\delta$  135.6, 131.1 (ArC), 122.5 (CBr), 41.0 (B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), n. b. (CB(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96.3 MHz):  $\delta$  32.3 ( $h_{1/2}$  = 180 Hz).

<sup>[V]</sup> Synthese von Li[ $p\text{-Br}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-Bpz}_3$ ] **40**

Eine Mischung aus  $p\text{-Br}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-B}(\text{NMe}_2)_2$  **39** (1.45 g, 5.7 mmol), Lithiumpyrazolid (0.41 g, 5.5 mmol) und Pyrazol (0.77 g, 11.3 mmol) wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt das Rohprodukt als farbloser amorpher Feststoff, welcher mit Benzol (4 × 5 mL) gewaschen wird. Ausbeute: 1.80 g (4.8 mmol, 87 %). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[96, 97]</sup>



**Abbildung 41:** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[40]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$  (Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.)

Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (deg) und Torsionswinkel (deg) der Festkörperstruktur  $[40]_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$  (Abb. 41). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen. Li(1)-N(12) 2.031(14), Li(1)-N(32) 2.100(13), Li(1)-N(22<sup>#</sup>) 2.010(13), Li(1)-N(32<sup>#</sup>) 2.117(15), B(1)-N(11) 1.550(10), B(1)-N(21) 1.584(12), B(1)-N(31) 1.549(10), B(1)-C(1) 1.624(9), Br(1)-C(4) 1.916(7), Li(1)-Li(1<sup>#</sup>) 2.717(9); N(12)-Li(1)-N(22<sup>#</sup>) 138.4(7), N(12)-Li(1)-N(32) 95.9(5), N(12)-Li(1)-N(32<sup>#</sup>) 99.7(6), N(22<sup>#</sup>)-Li(1)-N(32) 107.0(6), N(11)-B(1)-N(21) 106.0(6), N(11)-B(1)-N(31) 111.9(6), N(21)-B(1)-N(31) 109.0(6), C(1)-B(1)-N(11) 109.5(6); B(1)-N(11)-N(12)-Li(1) -2.5(11), B(1)-N(21)-N(22)-Li(1<sup>#</sup>) 61.8(8), B(1)-N(31)-N(32)-Li(1) -36.4(9). Verwendete Symmetrieoperation um äquivalente Atome zu erzeugen: #:  $-x+1, -y, -z+1$ .

#### <sup>[VI]</sup> Synthese von $\text{Fe}[\textit{p}\text{-Br-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3]_2$ **41**

Eine Reaktionsmischung von  $\text{Li}[\textit{p}\text{-Br-(C}_6\text{H}_4\text{)-Bpz}_3]$  **40** (0.94 g, 2.5 mmol) und  $\text{FeCl}_2$  (0.20 g, 1.6 mmol) in Toluol (50 mL) wurde zwei Tage gerührt. Nach Sedimentation der festen Bestandteile wurde die überstehende dunkel lilafarbene Lösung abgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt fällt als rosafarbener glänzender amorpher Feststoff an. Ausbeute: 0.87 g (1.1 mmol, 88 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 400.1 MHz):  $\delta$  8.07 (m, 2H, ArH), 7.87 (m, 3H, pzH-3 oder 5), 7.75 (m, 2H, ArH), 6.96 (m, 3H, pzH-3 oder 5), 6.29 (m, 3H, pzH-4).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 100.6 MHz):  $\delta$  150.9 (pzC-3 oder 5), 139.8 (pzC-3 oder 5), 137.8 (ArC), 131.9 (ArC), 123.5 (CBr), 107.7 (pzC-4), n. b. (CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 96.3 MHz):  $\delta$  -1.0 ( $h_{1/2} = 270$  Hz).

Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel (deg) und Torsionswinkel (deg) der Festkörperstruktur von **41** · 5/3 Toluol. Die thermischen Schwingungsellipsoide im ORTEP-Plot entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen (siehe Kapitel 2.8.2.1, Abb. 28). Fe(1)-N(12) 1.990(2), Fe(1)-N(22) 1.989(3), Fe(1)-N(32) 1.955(2), Br(1)-C(44) 1.912(3); N(12)-Fe(1)-N(22) 87.8(8), N(12)-Fe(1)-N(32) 88.5(2), N(22)-Fe(1)-N(32) 88.4(0), N(11)-B(1)-N(21) 103.6(2), N(11)-B(1)-N(31) 106.9(3), N(21)-B(1)-N(31) 107.6(2), B(1)··Fe(1)··B(1<sup>#</sup>) 180.0(0); B(1)-N(11)-N(12)-Fe(1) 2.2(3), B(1)-N(21)-N(22)-Fe(1) -7.7(3), B(1)-N(31)-N(32)-Fe(1) -2.1(3). Verwendete Symmetrieoperation um äquivalente Atome zu erzeugen: #: -x+1,-y+2,-z.

	<b>36</b> · 4/3Toluol	<b>[40]</b> <sub>2</sub> · 2 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<b>41</b> · 5/3 Toluol
Summenformel	C <sub>45.33</sub> H <sub>54.67</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>41.67</sub> H <sub>39.33</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> FeN <sub>12</sub>
Molare Masse [g/mol]	901.33	906.16	945.47
Farbe, Morphologie	leicht violett, Nadel	farblos, Nadel	violett, Plättchen
Kristallgröße [mm]	0.19 × 0.08 × 0.03	0.26 × 0.08 × 0.08	0.35 × 0.27 × 0.12
Temperatur [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Strahlungsquelle	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	16.370(2)	8.4377(17)	15.7408(10)
<i>b</i> (Å)	16.3788(19)	11.504(2)	16.1299(11)
<i>c</i> (Å)	17.598(2)	11.892(2)	16.4318(11)
<i>α</i> (°)	104.533(9)	82.096(16)	113.301(6)
<i>β</i> (°)	111.414(10)	72.162(15)	93.163(5)
<i>γ</i> (°)	107.564(10)	75.118(15)	119.142(6)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3825.6(8)	1059.8(3)	3183.0(4)
<i>Z</i>	3	1	3
<i>D</i> <sub>calcd</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.174	1.420	1.480
F(000)	1424	460	1438
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	0.385	1.959	2.285
gemessene Reflexe	47436	8639	37380
unabhängige Reflexe	14361	3716	12928
( <i>R</i> <sub>int</sub> )	(0.1972)	(0.0814)	(0.0592)
berücksichtigte Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	5203	2494	9453
Parameter	909	272	814
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.976	1.016	0.990
R1, wR2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1249, 0.2417	0.1044, 0.2567	0.0447, 0.0914
R1, wR2 (alle Daten)	0.2710, 0.3137	0.1360, 0.2857	0.0717, 0.0999
Restelektronendichte max./min. [e Å <sup>-3</sup> ]	0.757/-0.737	1.455/-1.863	1.038/-1.043

**Tabelle 4:** Kristallographische Daten von **36** · 4/3Toluol, **[40]**<sub>2</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und **41** · 5/3 Toluol

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands.*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [3] A. A. Barney, A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **1999**, 2379.
- [4] J. C. Peters, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9871.
- [5] T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5074.
- [6] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975.
- [7] J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2119.
- [8] P. Ge, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8406.
- [9] C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 749.
- [10] C. Ohrenberg, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 301.
- [11] P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4754.
- [12] C. Ohrenberg, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4276.
- [13] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288.
- [14] M. A. Casado, V. Hack, J. A. Camerano, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9122.
- [15] J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1897.
- [16] C. M. Thomas, N. P. Mankad, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956.
- [17] B. Benkmil, M. Ji, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8212.
- [18] C. Kimblin, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5680.

- [19] S.-J. Chiou, P. Ge, C. G. Riordan, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Chem. Comm.* **1999**, 159.
- [20] C. Kimblin, B. M. Bridgewater, T. Hascall, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1267.
- [21] C. Kimblin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4240.
- [22] M. Shu, R. Walz, B. Wu, J. Seebacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2502.
- [23] U. Brand, M. Rombach, J. Seebacher, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6151.
- [24] M. Ji, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3518.
- [25] M. M. Ibrahim, G. He, J. Seebacher, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4070.
- [26] M. M. Ibrahim, J. Seebacher, G. Steinfeld, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8531.
- [27] F. F. d. Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103.
- [28] S. L. Guo, F. Peters, F. F. d. Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928.
- [29] A. H. Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597.
- [30] A. H. Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971.
- [31] A. H. Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656.
- [32] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594–4598.
- [33] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107.
- [34] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5075.
- [35] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489.
- [36] G. Parkin, *Chem. Comm.* **2000**, 1971.
- [37] H. Vahrenkamp, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 589.

- [38] K. S. Smith, C. Jakubzick, T. S. Whittam, J. G. Ferry, *PNAS* **1999**, *96*, 15184.
- [39] J.-L. Ferrer, S. Ravanel, M. Robert, R. Dumas, *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 44235.
- [40] J. C. Gonzalez, K. Peariso, J. E. Penner-Hahn, R. G. Matthews, *Biochemistry* **1996**, *35*, 12228.
- [41] J. T. Drummond, S. Huang, R. M. Blumenthal, R. G. Matthews, *Biochemistry* **1993**, *32*, 9290.
- [42] S. W. Ragsdale, M. Kumar, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2515.
- [43] R. Krishnan, J. K. Voo, C. G. Riordan, L. Zahkarov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4422.
- [44] P. A. Lindahl, *Biochemistry* **2002**, *41*, 2097.
- [45] J. R. Herriott, L. C. Sieker, L. H. Jensen, W. Lovenberg, *J. Mol. Biol.* **1970**, *50*, 391.
- [46] C. Kimblin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *Chem. Comm.* **1999**, 2301.
- [47] S.-J. Chiou, J. Innocent, C. G. Riordan, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4347.
- [48] H. M. Alvarez, M. Krawiec, B. T. Donovan-Merkert, M. Fouzi, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5736.
- [49] M. Rombach, J. Seebacher, M. Ji, G. Zhang, G. He, M. M. Ibrahim, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4571.
- [50] P. J. Schebler, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 543.
- [51] K. Fujita, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Dalton Trans.* **2003**, 2004.
- [52] P. J. Bailey, L. Lanfranchi, L. Marchiò, S. Parsons, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5030.
- [53] R. M. Silva, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10998.
- [54] S. T. Prigge, A. S. Kolhekar, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **1997**, *278*, 1300.
- [55] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864.
- [56] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Concepts and models in bioinorganic chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [57] R. Cammi, M. Gennari, M. Giannetto, M. Lanfranchi, L. Marchiò, G. Mori, C. Paiola, M. A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4333.
- [58] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, **1999**.
- [59] P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2481.
- [60] K. Ruth, M. Müller, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1485.
- [61] D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 215.
- [62] K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnies, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2005**, 3442.
- [63] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224.
- [64] F. Becke, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Organometallics* **1997**, *16*, 2736.
- [65] K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, eingereicht.
- [66] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, NMR Basic Principles and Progress. (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer-Verlag: New York, *14*, **1978**.
- [67] H. Nöth, D. Sedlak, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1479.
- [68] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [69] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [70] E. M. Schubert, *J. Chem. Edu.* **1992**, *69*, 62.
- [71] J. Loeliger, R. Scheffold, *J. Chem. Edu.* **1972**, *49*, 646.
- [72] R. A. Bailey, *J. Chem. Edu.* **1972**, *49*, 297.
- [73] K. Ruth, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, B. Weber, M. Wagner, eingereicht.
- [74] D. M. Eichhorn, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3607.
- [75] T. Kitano, Y. Sohrin, Y. Hata, H. Kawakami, T. Hori, K. Ueda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3564.
- [76] N. Zhao, M. J. v. Stipdonk, C. Bauer, C. Campana, D. M. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8662.



- [77] Y. Sohrin, H. Kokusen, M. Matsui, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3928.
- [78] J. D. Oliver, D. F. Mullica, B. B. Hutchinson, W. O. Milligan, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 165.
- [79] G. M. Bancroft, M. G. Mays, B. E. Prater, *J. Am. Chem. Soc. Section A: Inorg. Phys. Theor.* **1970**, *6*, 956.
- [80] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, **1994**.
- [81] R. Balamurugan, M. Palaniandavar, H. Stoeckli-Evans, M. Neuburger, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1103.
- [82] M. Vaidyanathan, R. Balamurugan, U. Sivagnanam, M. Palaniandavar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3498.
- [83] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Cryst.* **1992**, *B48*, 790.
- [84] N. W. Aboelella, B. F. Gherman, L. M. R. Hill, J. T. York, N. Holm, J. V. G. Young, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3445.
- [85] M. Kodera, K. Katayama, Y. Tachi, K. Kano, S. Hirota, S. Fujinami, M. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11006.
- [86] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975.
- [87] N. Kitajima, T. Koda, S. Hashimoto, T. Kitagawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5664.
- [88] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1277.
- [89] F. Jäkle, K. Polborn, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 603.
- [90] E. Herdtweck, F. Peters, W. Scherer, M. Wagner, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1149.
- [91] A. Schneider, L. H. Gade, M. Breuning, G. Bringmann, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Organometallics* **1998**, *17*, 1643.
- [92] G. P. Abramo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13966.
- [93] L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12725.
- [94] J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 5112.

- [95] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901.
- [96] D. White, J. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1548.
- [97] M. C. Kuchta, C. Gemel, N. Metzler-Nolte, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1310.
- [98] K. Ruth, *Diplomarbeit, Universität Frankfurt*, **2004**.
- [99] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 319.
- [100] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1995**, *51*, 33.
- [101] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst. A* **2003**, *36*, 7.
- [102] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1990**, *46*, 467.
- [103] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Germany, **1997**.

## 6 Wissenschaftliche Veröffentlichungen

### 6.1 Publikationen

'Solvent-free Methylthiomethylithium  $[\text{LiCH}_2\text{Me}]_\infty$ : Solid State Structure and Thermal Decomposition'; K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnies, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Comm.* **2005**, 3442

'*cis-trans*-Tetrachlorobis(dimethyl sulfide- $\kappa\text{S}$ )tin'; K. Ruth, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1852

'Synthese und Festkörperstruktur des Zinkpolymers  $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$ '; K. Ruth, M. Müller, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1485

'Setting ambiguity in  $C2/c$  with dibromidotetrakis(1*H*-pyrazole- $\kappa\text{N}^3$ )manganese(II) as an example'; K. Ruth, K. Kunz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, m566

'Copper Complexes of Mono- and Ditopic [(Methylthio)methyl]borates: Missing Links and Linked Systems En Route to Copper Enzyme Models'; K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, eingereicht

'Synthesis, Molecular Structure, and Physical Properties of the Complexes  $[(\text{PhB}(\text{pz})_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ ;  $\text{pz} = \text{pyrazol-1-yl}$ ) Containing a Novel [*N,N,S*]-Heteroscorpionate Ligand'; K. Ruth, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, B. Weber, M. Wagner, eingereicht

## 6.2 Vorträge

'Synthese und Koordinationseigenschaften von redoxaktiven und bifunktionellen Skorpionatliganden'; Koordinationschemikertreffen **2006**, Göttingen

'Novel heteroscorpionates featuring N and S donor atoms'; American Chemical Society, 234th Meeting & Exposition **2007**, Boston, MA USA

## **7 Ausgewählte Veröffentlichungen**

### **7.1 'Solvent-free Methylthiomethylithium $[\text{LiCH}_2\text{Me}]_\infty$ : Solid State Structure and Thermal Decomposition'**

K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnes, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner,  
*Chem. Comm.* **2005**, 3442

## Solvent-free methylthiomethyl lithium $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$ : solid state structure and thermal decomposition†

Kai Ruth,<sup>a</sup> Robert E. Dinnebier,<sup>\*b</sup> Stefan W. Tönnies,<sup>c</sup> Edith Alig,<sup>a</sup> Ingeborg Sängler,<sup>a</sup> Hans-Wolfram Lerner<sup>a</sup> and Matthias Wagner<sup>\*a</sup>

Received (in Cambridge, UK) 12th April 2005, Accepted 16th May 2005

First published as an Advance Article on the web 9th June 2005

DOI: 10.1039/b505096k

Solvent-free  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$  forms a layer structure consisting of four- ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ), five- ( $\text{Li}_2\text{CS}_2$ ), and six-membered ( $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$ ) rings in the solid state; the compound violently explodes upon heating to  $T = 160 \pm 5^\circ\text{C}$  under an argon atmosphere.

The structures, stabilities and reactivities of sulfur-functionalized methyl lithium compounds  $\text{LiCH}_2\text{SR}$  have been subject to numerous studies in recent years. In part, this is due to the increasing interest in a new generation of tripodal scorpionate ligands of the type  $[\text{R}'\text{B}(\text{CH}_2\text{SR})_3]^-$ ,  $\text{R}'\text{Si}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ , and  $\text{R}'\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SR})_3$ .<sup>1–3</sup> These ligands, which are synthesized using organylthiomethyl lithium derivatives, have already achieved considerable success in bioinorganic chemistry (e.g. development of acetyl CoA synthase models<sup>4</sup>) as well as in materials science (e.g. spherical assembly of gold nanoparticles<sup>5</sup>). Moreover, compounds  $\text{LiCH}_2\text{SR}$  are also the reagents of choice for the preparation of homo- and heteroleptic organylthiomethyl metal complexes (e.g.  $[\text{Al}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]_\infty$ ,<sup>6</sup>  $[\text{Li}_2[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4]]$ <sup>7</sup>).

$\text{LiCH}_2\text{SMe}$  is normally generated *in situ* by deprotonation of dimethyl sulfide with <sup>n</sup>BuLi in the presence of *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA)<sup>8</sup> and isolated as its (1 : 1) TMEDA adduct. Unfortunately, the presence of TMEDA can cause problems in the further synthesis steps by coordinating to the electrophilic reaction centre and by solubilizing lithium halide salts formed in the course of the substitution reactions. In many cases, it is thus of crucial importance to apply pure, solvent-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ ,<sup>9</sup> which was first synthesized by Peterson<sup>10</sup> via the transmetalation of <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>SMe with <sup>n</sup>BuLi in hexane. Our group prefers to follow an alternative synthesis protocol giving access to  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  directly from Me<sub>2</sub>S and <sup>n</sup>BuLi–hexane in the absence of TMEDA.‡ The advantage of our procedure lies in the fact that synthesis and purification of <sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>SMe is avoided. However, longer reaction times are required. As noted earlier,<sup>9,11</sup> pure solid  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  spontaneously ignites in the presence of traces of oxygen. When we sealed microcrystalline  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  in a capillary working in the glove box and using an electrically heated copper wire, we had to recognize that the compound may also explode violently upon warming under an inert gas atmosphere. This leads to the conclusion that donor-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  is inherently unstable since an internal decomposition pathway with formation of a reactive carbene

intermediate may be expected. Given this background, it is interesting to explore the solid state structure of solvent-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  and to identify the products formed upon its thermolysis.

In the presence of tridentate *N,N,N',N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (pmdta),  $\text{LiCH}_2\text{SPh}$  was found to exist as discrete monomers  $[\text{LiCH}_2\text{SPh}\cdot\text{pmdta}]$  in the solid state.<sup>12</sup> The (1 : 1) TMEDA adducts of methylthiomethyl lithium and phenylthiomethyl lithium,  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{TMEDA}]_2$  (1) and  $[\text{LiCH}_2\text{SPh}\cdot\text{TMEDA}]_2$  (2), crystallize as dimers characterized by four-membered  $\text{Li}_2\text{C}_2$  rings and six-membered  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$  rings, respectively (Fig. 1).<sup>13</sup> When the number of solvent donor atoms per formula unit is further reduced to one (cf.  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{THF}]_\infty$  (3), Fig. 1), polymeric aggregates of edge-sharing four- and six-membered rings are formed thus combining the structural motifs

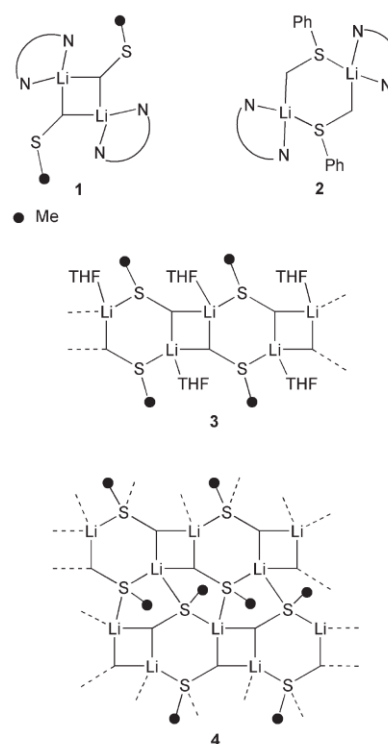


Fig. 1 Schematic drawings of the solid state structures of  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{TMEDA}]_2$  (1),  $[\text{LiCH}_2\text{SPh}\cdot\text{TMEDA}]_2$  (2),  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{THF}]_\infty$  (3) and  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$  (4).

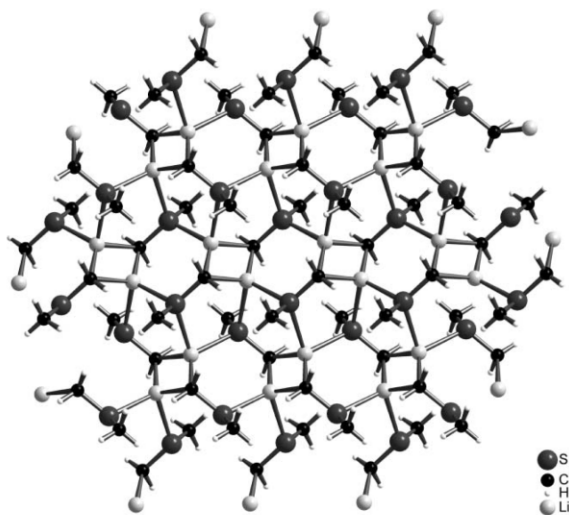
† Electronic supplementary information (ESI) available: structure solution and refinement details, Rietveld plot (observed, calculated, and difference pattern). See <http://dx.doi.org/10.1039/b505096k>

\*R.Dinnebier@fkf.mpg.de (Robert E. Dinnebier)

Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de (Matthias Wagner)

of **1** and **2**.<sup>11</sup> The solid state structure of solvent-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (**4**)<sup>14</sup> was determined by high-resolution X-ray powder diffraction. The crystal lattice is built of infinite layers  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$  (Fig. 2).§ These layers can be regarded as being composed of parallel polymer strands **3** devoid of THF ligands but cross-linked *via* Li–S bonds to give distorted tetrahedral coordination at each  $\text{Li}^+$  ( $\text{S–Li–S} = 92.2(4)^\circ$ ,  $\text{CH}_2\text{–Li–CH}_2 = 116.9(5)^\circ$ ). Thus, looking along each layer we see an alternating sequence of parallel chains featuring four- ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) and six-membered ( $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$ ) rings on one hand and five-membered  $\text{Li}_2\text{CS}_2$  rings on the other (dihedral angles between adjacent four/six-membered rings:  $65.1(3)^\circ$ , between adjacent five-membered rings:  $44.2(3)^\circ$ ). The  $\text{Li}_2\text{C}_2$  fragments are planar; all  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2$  moieties adopt a chair conformation. Each  $[\text{CH}_2\text{SMe}]^-$  unit bridges four  $\text{Li}^+$  ions: two are bonded to the ligand's  $\text{CH}_2$ -group and two to its sulfur atom. The corresponding bond lengths ( $\text{Li–CH}_2 = 2.175(13)/2.216(12)$  Å,  $\text{Li–S} = 2.443(13)/2.662(12)$  Å) are in good agreement with those found in polymeric  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{THF}]_\infty$  (**3**;  $\text{Li–CH}_2 = 2.225(5)/2.256(5)$  Å,  $\text{Li–S} = 2.531(5)$  Å) and in dimeric  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}\cdot\text{TMEDA}]_2$  (**1**;  $\text{Li–CH}_2$  bond lengths between  $2.227(7)$  Å and  $2.256(6)$  Å).

Base-free **4**, kept under argon in a glass capillary and electrically heated in a copper block, explodes at  $T = 160 \pm 5$  °C with the capillary being shattered to powder. Such a behaviour is not observed for solvent-containing samples of  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ . For a closer investigation, the thermolysis was repeated within a thick-walled screw-capped vial.¶ The GC/MS analysis of the decomposition products revealed ethene,  $\text{MeSH}$ , and  $\text{Me}_2\text{S}$  as the major components in the gas space. As minor components, the sulfur-rich species  $\text{MeS–SMe}$ ,  $\text{MeS–S–SMe}$  and  $\text{MeS–CH}_2\text{–CH}_2\text{–SMe}$  were identified. The formation of ethene and  $\text{MeSH}$  is likely to be due to an  $\alpha$ -elimination reaction of  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ , yielding, in the



**Fig. 2** Structure of solvent-free  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$  (**4**) in the solid state; orientation along the *a*-axis. Selected atom–atom distances [Å], angles [°], and dihedral angles between best planes [°]:  $\text{Li–CH}_2 = 2.175(13)/2.216(12)$ ,  $\text{Li–S} = 2.443(13)/2.662(12)$ ,  $\text{CH}_2\text{–S} = 1.809(1)$ ,  $\text{CH}_3\text{–S} = 1.812(1)$ ;  $\text{CH}_2\text{–Li–CH}_2 = 116.9(5)$ ,  $\text{S–Li–S} = 92.2(4)$ ,  $\text{Li–CH}_2\text{–Li} = 63.1(5)$ ,  $\text{Li–CH}_2\text{–S} = 110.6(4)/113.7(3)$ ,  $\text{Li–S–Li} = 106.9(4)$ ,  $\text{Li–S–CH}_2 = 115.8(4)/118.9(3)$ ,  $\text{CH}_2\text{–S–CH}_3 = 106.1(2)$ ;  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{–Li}_2\text{C}_2\text{S}_2 = 65.1(3)$ ,  $\text{Li}_2\text{CS}_2\text{–Li}_2\text{CS}_2 = 44.2(3)$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{–Li}_2\text{CS}_2 = 72.1(3)$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{S}_2\text{–Li}_2\text{CS}_2 = 60.6(1)$ .

first step, methylene ( $\text{CH}_2$ ) and  $\text{MeSLi}$ . Quantum chemical calculations have revealed that this process requires the formation of an  $\text{Li–C–S}$  ring structure (*cf. ab initio* calculations on  $\text{LiCH}_2\text{SH}$  by Schleyer *et al.*<sup>15</sup>). The fact, that such three-membered rings are not pre-formed in the solid state structure of **4** may be the reason why heating to  $T = 160$  °C (with concomitant rearrangement of  $\text{Li–S}$  bonds) is required to induce internal degradation. It should, however, be noted that formation of  $\text{MeS–S–SMe}$  and  $\text{MeS–CH}_2\text{–CH}_2\text{–SMe}$ , as well as the presence of a dark grey insoluble solid residue, strongly suggests alternative degradation mechanisms to be operative as well (*e.g.* radical reactions). This does not come as a surprise given the fact that methylene, even though most likely expelled in its singlet state, is a diradical in its ground state (further theoretical investigations into the precise degradation mechanism of **4** are currently underway).

M.W. is grateful to the “Deutsche Forschungsgemeinschaft” (DFG) for financial support and to Chemetall GmbH for generous gifts of organolithium compounds.

**Kai Ruth,<sup>a</sup> Robert E. Dinnebier,<sup>\*b</sup> Stefan W. Tönnies,<sup>c</sup> Edith Alig,<sup>a</sup> Ingeborg Sänger,<sup>a</sup> Hans-Wolfram Lerner<sup>d</sup> and Matthias Wagner<sup>\*a,d</sup>**  
<sup>a</sup>*Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Marie-Curie-Strasse 11, D-60439, Frankfurt (Main), Germany.*  
*E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de;*  
*Fax: +49 69 798 29260*

<sup>b</sup>*Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstrasse 1, D-70569, Stuttgart, Germany. E-mail: R.Dinnebier@fkf.mpg.de;*  
*Fax: +49 711 689 1502*

<sup>c</sup>*Institut für Forensische Toxikologie, Zentrum der Rechtsmedizin, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Kennedyallee 104, D-60596, Frankfurt (Main), Germany*

## Notes and references

† *Synthesis of  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$  **4***: A solution of <sup>n</sup>BuLi in hexane (1.6 M, 15 ml, 24.0 mmol) was added to dimethyl sulfide (25 ml) at r.t. *via* syringe. The resulting mixture was kept at reflux temperature for 5 days, during which a colourless precipitate formed. After all volatiles had been removed *in vacuo*, analytically pure **4** remained as a white microcrystalline solid in essentially quantitative yield. The <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra (*d*<sub>6</sub>-THF) of the product are in full agreement with literature data.<sup>11</sup>

§ *Crystal data of  $[\text{LiCH}_2\text{SMe}]_\infty$  **4***:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{LiS}$ ,  $M = 68.06$  g mol<sup>-1</sup>,  $\rho = 1.115$  g cm<sup>-3</sup>, monoclinic,  $a = 8.3285(3)$  Å,  $b = 5.0376(1)$  Å,  $c = 9.8245(2)$  Å,  $\beta = 100.38(1)^\circ$ ,  $V = 405.45(3)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 293$  K, space group  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Cu–K}\alpha) = 4.929$  mm<sup>-1</sup>. The final *R*-values were  $R\text{-p} = 3.52\%$ ;  $R\text{-wp} = 4.85\%$ ;  $R\text{-}F^2 = 11.65\%$  (162 reflections);  $\chi^2 = 4.56$  (47 variables); min./max. residual electron density  $-0.34/+0.38$  e Å<sup>-3</sup>; see the ESI for more details of the structure solution.† CCDC 267441. See <http://dx.doi.org/10.1039/b505096k> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

¶ The capillaries were dried by repeated cycles of heating followed by application of a dynamic vacuum and subsequent storage of the capillary *in vacuo* overnight. Since the screw-cap of the vial was made of plastic, higher temperatures could not be applied such that the drying conditions were less rigorous in this case. Some of the  $\text{Me}_2\text{S}$  detected by our GC/MS measurements may thus be due to hydrolysis of  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  prior to the explosion. For the analysis of degradation products, the gas space within the vial was investigated before and after the addition of  $\text{HCl}\text{-}^3\text{PrOH}$ . The solid residue was extracted with  $\text{C}_6\text{D}_6$  and *d*<sub>6</sub>-THF and the extracts were investigated by NMR spectroscopy.

- 1 P. Ge, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold and C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8406.
- 2 H. W. Yim, L. M. Tran, E. D. Dobbin, D. Rabinovich, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, K.-C. Lam and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2211.
- 3 D. Morales, J. Pérez, L. Riera, V. Riera and D. Miguel, *Organometallics*, 2001, **20**, 4517.

- 4 R. Krishnan, J. K. Voo, C. G. Riordan, L. Zahkarov and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4422.
- 5 M. M. Maye, S. C. Chun, L. Han, D. Rabinovich and C.-J. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4958.
- 6 T. Ruffer, C. Bruhn, E. Rusanov, K. Nordhoff and D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 421.
- 7 F. Becke, T. Ruffer, R. Boese, D. Bläser and D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **545–546**, 169.
- 8 D. J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 1967, **32**, 1717.
- 9 C. Lustig and N. W. Mitzel, *Organometallics*, 2002, **21**, 3471.
- 10 D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.*, 1971, **26**, 215.
- 11 F. Becke, F. W. Heinemann and D. Steinborn, *Organometallics*, 1997, **16**, 2736.
- 12 T. Ruffer, C. Bruhn, A. H. Maulitz, D. Ströhl and D. Steinborn, *Organometallics*, 2000, **19**, 2829.
- 13 R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach and J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 224.
- 14 Only a few other solvent-free organolithium compounds have been structurally characterized; see: T. Kottke and D. Stalke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 580; R. E. Dinnebier, U. Behrens and F. Olbrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1430; X. Tian, M. Woski, C. Lustig, T. Pape, R. Fröhlich, D. Le Van, K. Bergander and N. W. Mitzel, *Organometallics*, 2005, **24**, 82.
- 15 P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk and N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6467.



**7.2 'Synthese und Festkörperstruktur des Zinkpolymers  
{Zn[Sn(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>4</sub>]<sub>0.5</sub>Cl<sub>2</sub>}'**

K. Ruth, M. Müller, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1485

DOI: 10.1002/zaac.200700119

## Synthese und Festkörperstruktur des Koordinationspolymers $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$

### Synthesis and Solid State Structure of the Coordination Polymer $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$

Kai Ruth, Manuela Müller, Michael Bolte, Jan W. Bats<sup>a</sup>, Matthias Wagner und Hans-Wolfram Lerner\*Frankfurt, Institut für Anorganische Chemie und <sup>a</sup>Institut für Organische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 2007.

Zum Gedenken an Professor Nils Wiberg \*6.10.1934, † 5.4.2007

**Abstract.** The tin compounds  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$  and  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  are accessible from reaction of  $\text{SnCl}_4$  with  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  and  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ , respectively. X-ray quality crystals of  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  (tetragonal,  $P4_2/c$ ) are obtained from a benzene solution at 4 °C. The lithium methanide  $[\text{Li}(\text{PMDTA})\text{CH}_2\text{PPh}_2]$ , which was a starting material in the synthesis of  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  crystallized from a mixture of diethyl ether and pentane at -20 °C in the monoclinic space group  $P2_1/c$ . The coordination polymer  $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  was

synthesized from  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$  and  $\text{ZnCl}_2$  in benzene. The solid state structure of this coordination polymer reveals that  $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  possesses an infinite  $[\text{Zn-SMe-CH}_2\text{-Sn-CH}_2\text{-SMe-}]$ -chain as its backbone (monoclinic  $P2_1/c$ ).

**Keywords:** Phosphanes; Thio ethers; Tin; Zinc; Coordination polymers; Crystal structure

#### Einleitung

Multidentate Liganden spielen in der Koordinationschemie eine herausragende Rolle. Sie ermöglichen Übergangsmetallzentren in gewünschter Weise abzuschirmen, so dass durch die Koordination und den Raumbedarf des Liganden eine gezielte Regulierung der Reaktivität des Übergangsmetallzentrums erfolgen kann. Hierbei erweisen sich tripodale Phosphan- oder Thioetherderivate des Typs  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{D})_3$  ( $\text{D} = \text{SR}, \text{PR}_2$ ) wie  $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (Triphos) aufgrund der hervorragenden Donoreigenschaften ihrer P- und S-Zentren und der damit einhergehenden starken Metall-Ligand-Bindung als besonders gut geeignet [1–3]. So können zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit dem Triphos-Liganden Hydrierungs-, Hydroformylierungs-, Oxidations- und Oligomerisierungsreaktionen katalysieren [4–7]. Auch Komplexe, deren Liganden  $\text{RE}(\text{CH}_2\text{D})_3$  ( $\text{D} = \text{SR}, \text{PR}_2$ ) als Zentralatom E ein anderes Element der Gruppe 14 wie Si oder Sn haben, eignen sich um homogen katalysierte Prozesse zu aktivieren. Einerseits sind Komplexe mit Liganden

des Typs  $\text{E}(\text{CH}_2\text{D})_4$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}; \text{D} = \text{SR}, \text{PR}_2$ ) bisher wenig untersucht worden, andererseits konnten Polyketone unter Anwendung der Katalysatoren  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  und  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  aus Kohlenmonoxid und Ethylen in hohen Ausbeuten gewonnen werden [8]. Das Koordinationsverhalten von Liganden des Typs  $\text{E}(\text{CH}_2\text{D})_4$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}; \text{D} = \text{SR}, \text{PR}_2$ ) ermöglicht es, mehrere Metallzentren in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander zu binden, wodurch kooperative Prozesse an diesen Zentren ablaufen können. Wie in Abbildung 1 aufgeführt ist, koordinieren Liganden des Typs  $\text{E}(\text{CH}_2\text{D})_4$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}; \text{D} = \text{SR}, \text{PR}_2$ ) an Kationen in unterschiedlicher Weise: (i) im tripodalen und monodentaten (A), (ii) im zweifach bidentaten-chelatisierenden (B), (iii) im zweifach monodentaten und bidentaten-chelatisierenden (C) und (iv) im vierfach monodentaten Modus (D).

Nachfolgend berichten wir über die Synthese und Festkörperstruktur des Koordinationspolymers  $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  und beschreiben die Kristallstrukturen des tetradentaten Phosphanliganden  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  sowie des Lithiummethanids  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$  als PMDTA-Addukt (Pentamethyldiethylentriamin-), das ein Ausgangsprodukt bei der Synthese von  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  ist.

#### Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Liganden  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4$  (1) bzw.  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_4$  (2) ließ sich durch Einwirken der entsprechenden Lithium-Methanide  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  bzw.  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$

\* Dr. Hans-Wolfram Lerner  
Institut für Anorganische Chemie  
Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Max-von-Laue-Straße 7  
D-60438 Frankfurt am Main  
Fax: ++49-69-798-29260  
E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

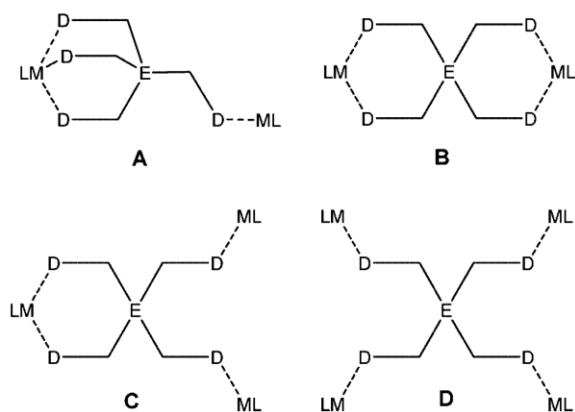
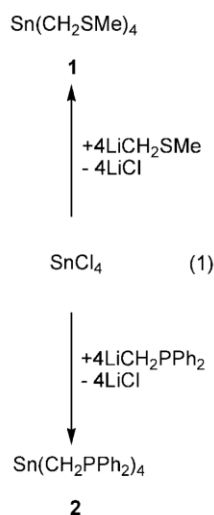


Abbildung 1 Bindungsmodi von Liganden des Typs  $E(\text{CH}_2\text{D})_4$  ( $E = \text{C}, \text{Si}, \text{Sn}$ ;  $\text{D} = \text{SR}, \text{PR}_2$ ).

auf  $\text{SnCl}_4$  leicht bewerkstelligen (siehe Schema 1). Wie wir früher berichtet haben, entsteht das nicht-komplexierte Methanid  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  bei der Reaktion von  $\text{SMe}_2$  mit  $n\text{BuLi}$  [9]. Durch eine ähnliche Reaktionsführung ließ sich auch das donorfreie Methanid  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$  durch die Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{PPh}_2$  mit  $n\text{BuLi}$  bei Raumtemperatur nach 4 Wochen in 53 % Ausbeute gewinnen. In Anwesenheit von Donoren kann hierfür jedoch eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit beobachtet werden. So entsteht bei der Reaktion in Gegenwart von PMDTA das Methanid bereits nach 12 Stunden in 57 % Ausbeute. Nach Abtrennen von Unlöslichem durch Filtration konnte **1** durch Destillation als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Das Phosphanderivat **2** kristallisierte bei  $4^\circ\text{C}$  aus Benzol in Form farbloser zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle.



Schema 1

Bemerkenswerterweise entsteht beim Umsatz von **1** mit äquimolaren Mengen auf  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  das Zinkkoordina-

tionspolymer  $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  (**3**). Aufgrund der mäßigen Löslichkeit von  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  konnte dieses erst im Ultraschall (10 x 2 Minuten) und nach längerem Stehen der Lösung bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung lässt die Bildung unterschiedlicher Oligomere von  $\{\text{Zn}[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_4]_{0.5}\text{Cl}_2\}_n$  erkennen. So zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verbreiterte Signale der Methyl- bzw. der Methylenprotonen, deren chemische Verschiebungen sich deutlich von jenen des reinen Liganden **1** unterscheiden. Offenbar wurde die Bildung farbloser Einkristalle von **3** durch den langsamen Bildungsprozess des Koordinationspolymers hervorgerufen.

Abbildung 2 gibt die Struktur von **3** wieder. Das Koordinationspolymer **3** hat im Kristall eine monokline Elementarzelle (Raumgruppe  $P2_1/c$ ). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3** sind in der Legende von Abbildung 2 aufgeführt.

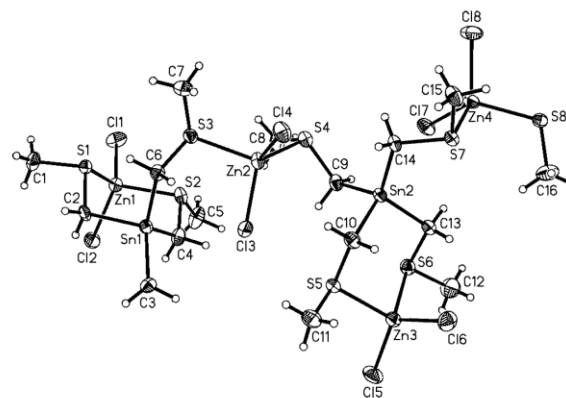
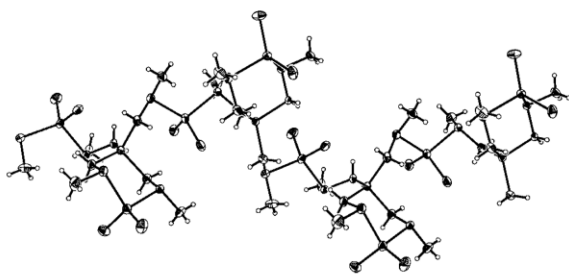


Abbildung 2 Festkörperstruktur von **3**. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

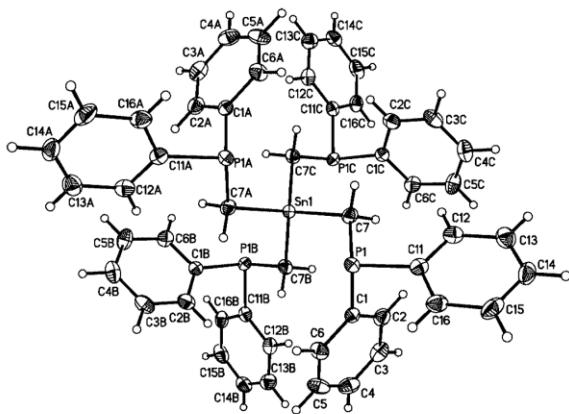
Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °:  $\text{Sn}(1)\text{-C}(3)$  2.147(4),  $\text{Sn}(1)\text{-C}(2)$  2.153(4),  $\text{Sn}(1)\text{-C}(4)$  2.164(4),  $\text{Sn}(1)\text{-C}(6)$  2.170(4),  $\text{Sn}(2)\text{-C}(14)$  2.153(4),  $\text{Sn}(2)\text{-C}(13)$  2.159(4),  $\text{Sn}(2)\text{-C}(9)$  2.166(4),  $\text{Sn}(2)\text{-C}(10)$  2.169(4),  $\text{Zn}(4)\text{-Cl}(8)$  2.1989(12),  $\text{Zn}(4)\text{-Cl}(7)$  2.2423(12),  $\text{Zn}(4)\text{-S}(7)$  2.3907(12),  $\text{Zn}(4)\text{-S}(8)$  2.3979(12),  $\text{Zn}(1)\text{-Cl}(1)$  2.1986(12),  $\text{Zn}(1)\text{-Cl}(2)$  2.2188(12),  $\text{Zn}(1)\text{-S}(1)$  2.3684(12),  $\text{Zn}(1)\text{-S}(2)$  2.4061(12),  $\text{Zn}(2)\text{-Cl}(4)$  2.2106(12),  $\text{Zn}(2)\text{-Cl}(3)$  2.2285(12),  $\text{Zn}(2)\text{-S}(4)$  2.3837(12),  $\text{Zn}(2)\text{-S}(3)$  2.3932(12),  $\text{Zn}(3)\text{-Cl}(5)$  2.1972(13),  $\text{Zn}(3)\text{-Cl}(6)$  2.2110(13),  $\text{Zn}(3)\text{-S}(5)$  2.3776(13),  $\text{Zn}(3)\text{-S}(6)$  2.4248(13),  $\text{C}(3)\text{-Sn}(1)\text{-C}(2)$  111.3(2),  $\text{C}(3)\text{-Sn}(1)\text{-C}(4)$  105.0(2),  $\text{C}(2)\text{-Sn}(1)\text{-C}(4)$  104.7(2),  $\text{C}(3)\text{-Sn}(1)\text{-C}(6)$  113.2(2),  $\text{C}(2)\text{-Sn}(1)\text{-C}(6)$  99.5(2),  $\text{C}(4)\text{-Sn}(1)\text{-C}(6)$  122.6(2),  $\text{C}(14)\text{-Sn}(2)\text{-C}(13)$  119.4(2),  $\text{C}(14)\text{-Sn}(2)\text{-C}(9)$  116.1(2),  $\text{C}(13)\text{-Sn}(2)\text{-C}(9)$  106.2(2),  $\text{C}(14)\text{-Sn}(2)\text{-C}(10)$  99.7(2),  $\text{C}(13)\text{-Sn}(2)\text{-C}(10)$  105.6(2),  $\text{C}(9)\text{-Sn}(2)\text{-C}(10)$  108.7(2),  $\text{Cl}(8)\text{-Zn}(4)\text{-Cl}(7)$  115.7(1),  $\text{Cl}(8)\text{-Zn}(4)\text{-S}(7)$  112.6(1),  $\text{Cl}(7)\text{-Zn}(4)\text{-S}(7)$  101.2(1),  $\text{Cl}(8)\text{-Zn}(4)\text{-S}(8)$  106.8(1),  $\text{Cl}(7)\text{-Zn}(4)\text{-S}(8)$  109.8(1),  $\text{S}(7)\text{-Zn}(4)\text{-S}(8)$  110.7(1),  $\text{Cl}(1)\text{-Zn}(1)\text{-Cl}(2)$  119.3(1),  $\text{Cl}(1)\text{-Zn}(1)\text{-S}(1)$  113.2(1),  $\text{Cl}(2)\text{-Zn}(1)\text{-S}(1)$  107.1(1),  $\text{Cl}(1)\text{-Zn}(1)\text{-S}(2)$  108.5(1),  $\text{Cl}(2)\text{-Zn}(1)\text{-S}(2)$  107.1(1),  $\text{S}(1)\text{-Zn}(1)\text{-S}(2)$  99.7(1),  $\text{Cl}(4)\text{-Zn}(2)\text{-Cl}(3)$  117.7(1),  $\text{Cl}(4)\text{-Zn}(2)\text{-S}(4)$  104.0(1),  $\text{Cl}(3)\text{-Zn}(2)\text{-S}(4)$  113.9(1),  $\text{Cl}(4)\text{-Zn}(2)\text{-S}(3)$  112.1(1),  $\text{Cl}(3)\text{-Zn}(2)\text{-S}(3)$  99.2(1),  $\text{S}(4)\text{-Zn}(2)\text{-S}(3)$  110.0(1),  $\text{Cl}(5)\text{-Zn}(3)\text{-Cl}(6)$  121.1(1),  $\text{Cl}(5)\text{-Zn}(3)\text{-S}(5)$  108.0(1),  $\text{Cl}(6)\text{-Zn}(3)\text{-S}(5)$  111.6(1),  $\text{Cl}(5)\text{-Zn}(3)\text{-S}(6)$  111.0(1),  $\text{Cl}(6)\text{-Zn}(3)\text{-S}(6)$  106.7(1),  $\text{S}(5)\text{-Zn}(3)\text{-S}(6)$  95.6(1). Symmetrie Transformation: #1  $x+1, y, z$  #2  $x-1, y, z$

Das Koordinationspolymer **3** weist im Festkörper als "Rückgrat" eine unendliche  $[\text{Zn-SMe-CH}_2\text{-Sn-CH}_2\text{-SMe}]$ -Kette auf. Das Sn-Atom dieses Rückgrats ist zudem Teil eines sechsgliedrigen  $[\text{Sn}(\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{Zn}]$ -Rings. Die Koordi-

Synthese und Festkörperstruktur von  $\{Zn[Sn(CH_2SMe)_4]_{0.5}Cl_2\}_n$ 

**Abbildung 3** Ansicht der Polymerkette von **3**. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

nationssphäre sowohl des Zn-Atoms im sechsgliedrigen Ring als auch jene vom Zn-Atom im "Rückgrat" wird durch jeweils zwei Cl-Substituenten vervollständigt, so dass beide Zn-Atome in **3** die Koordinationszahl vier aufweisen. Bemerkenswerterweise verknüpft ein Ligandenmolekül **1** drei Zinkatome in **3** miteinander. In der Festkörperstruktur von **3** ist somit der Bindungsmodus **C** (Abbildung 1) verwirklicht. In den Strukturen der zu **3** homologen Koordinationspolymere  $\{Hg[Si(CH_2SR)_4]Br_2\}_n$  (R = Me, Ph) wurden die Liganden  $Si(CH_2SR)_4$  (R = Me, Ph) im Modus **B** gefunden [10]. Die Sn-Atome in **3** weisen eine stark verzerrte tetraedrische Koordination auf. So liegen die C-Sn-C Winkel in **3** im Bereich von  $99.5(2)$  bis  $122.6(2)^\circ$ . Die beiden S- bzw. Cl-Atome bilden eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre um die Zn-Atome von **3** und die Zn-S-Bindungen in **3** variieren von  $2.368(1)$  Å für den Abstand Zn(1)-S(1) bis  $2.425(1)$  Å für die Bindung Zn(3)-S(6) (Abbildung 2).

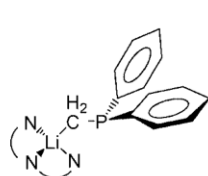
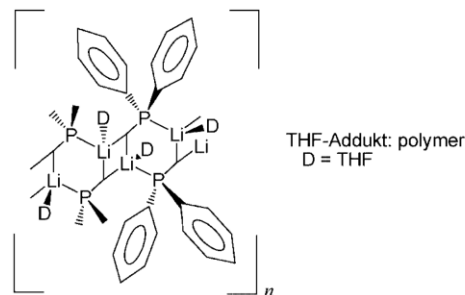


**Abbildung 4** Festkörperstruktur von **2**. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

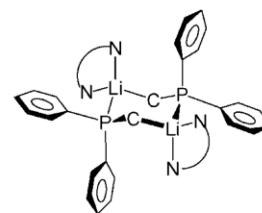
Ausgewählte Bindungslängen / Å und -winkel / °: Sn(1)-C(7) 2.173(3), P(1)-C(7) 1.841(5), P(1)-C(11) 1.859(4), P(1)-C(1) 1.860(4), C(7)#1-Sn(1)-C(7) 109.8(1), C(7)-Sn(1)-C(7)#2 108.8(2), C(7)-P(1)-C(11) 102.6(2), C(7)-P(1)-C(1) 101.6(2), C(11)-P(1)-C(1) 98.7(2), P(1)-C(7)-Sn(1) 115.0(2). Symmetrie Transformation: #1  $-y, x, -z$  #2  $-x, -y, z$  #3  $y, -x, -z$

Verbindung **2** kristallisiert aus Benzol bei  $4^\circ\text{C}$  in der Raumgruppe  $P4_2c$ . Das Phosphanderivat **2** weist in der tetragonalen Elementarzelle zwei Moleküle auf ( $Z = 2$ ). Abbil-

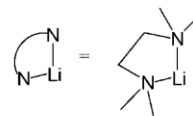
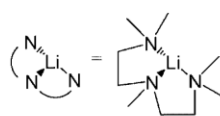
dung 4 zeigt das Molekül **2**. Es hat in der Festkörperstruktur die Symmetrie der Punktgruppe  $S_4$ . Das Sn-Atom in **2** liegt auf einer vierzähligen Drehspiegelachse und somit befindet sich nur ein Viertel des Moleküls in der asymmetrischen Einheit. Die in der Legende zu Abbildung 4 aufgeführten Bindungslängen und -winkel sind jenen von  $Sn(CH_2(S)Ph)_4$  [11] ähnlich und liegen jeweils innerhalb des erwarteten Bereichs.



PMDTA-Addukt: monomer

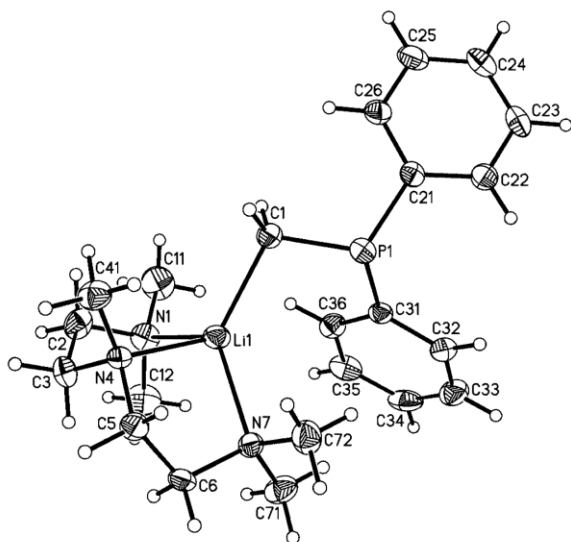


TMEDA-Addukt: dimer



**Abbildung 5** Strukturmotiv des THF-, TMEDA- und PMDTA-Addukts von  $LiCH_2PPh_2$ .

Einkristalle von  $[Li(PMDTA)CH_2PPh_2]$  entstanden bei  $-20^\circ\text{C}$  aus einer Diethylether-Pentan-Lösung. Die Kristallstruktur von  $[Li(PMDTA)CH_2PPh_2]$  ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Das Lithiummethanid  $[Li(PMDTA)CH_2PPh_2]$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier isolierten Molekülen in der Elementarzelle. Im Gegensatz zur Struktur von  $LiCH_2PPh_2$  mit dem monodentaten Liganden THF führte die Koordination des dreizähligen Donors PMDTA zur Unterbindung der Aggregation von  $LiCH_2PPh_2$  (Abbildung 5). Jedes Lithiumion ist in  $[Li(PMDTA)CH_2PPh_2]$  vierfach koordiniert: Drei Koordinationsstellen werden durch den PMDTA-Liganden abgesättigt, die vierte wird vom Methylengruppen-Kohlenstoff-Atom besetzt. Offensichtlich bewirkt die Erhöhung der Zähigkeit der Donorliganden einen Übergang von einer polymeren Bandstruktur, wie in  $[Li(THF)CH_2PPh_2]$  [12], zu einer dimeren Struktur in



**Abbildung 6** Festkörperstruktur von  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{PMDTA}$ . Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

**Tabelle 1** Vergleich der Bindungslängen  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel  $^\circ$  der Addukte von  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ .

	[Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ]	[Li(TMEDA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] [12]	[Li(THF) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] [13]
Li(1)-C(1) [ $\text{\AA}$ ]	2.167(7)	2.155(7)	2.210(1)
P(1)-C(1) [ $\text{\AA}$ ]	1.773(3)	1.752(5)	1.774(7)
P(1)-C(Ph) [ $\text{\AA}$ ]	1.875(3) <sup>a</sup>	1.851(3) <sup>a</sup>	1.859(6) <sup>a</sup>
Li(1)-C(1)-P(1) [ $^\circ$ ]	108.9(2)	113.8(2)	101.6(4)

<sup>a</sup> Mittelwert

[Li(TMEDA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] [13, 14] bis hin zur Bildung eines Monomers in [Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ]. Der Li(1)-C(1)-Abstand in [Li(THF) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] ist länger (2.210  $\text{\AA}$ ) als in [Li(TMEDA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] und [Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] (Tabelle 1), da jedes Kohlenstoffatom in [Li(THF) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] an zwei Lithiumionen gebunden ist. Anders als in [Li(THF) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] ist in den Strukturen von [Li(TMEDA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] und [Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] nur jeweils ein Li-Atom an einem C-Atom koordiniert. Die Li-C-Bindungslängen von [Li(TMEDA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] und [Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] sind ähnlich. So weist das PMDTA-Addukt nur einen um 0.012  $\text{\AA}$  längeren Li(1)-C(1)-Abstand gegenüber jenem des TMEDA-Komplexes auf (Tabelle 1). Die anderen Bindungslängen und -winkel der [Li $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ]-Addukte von THF, TMEDA und PMDTA sind jedoch im Allgemeinen sehr ähnlich.

## Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.9996 %) und Argon

**Tabelle 2** Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von **2**, **3** und  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2 \cdot \text{PMDTA}$ .

	<b>2</b>	<b>3</b>	[Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ]
Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{P}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Cl}_8\text{S}_8\text{Sn}_2\text{Zn}_4$	$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{LiN}_3\text{P}$
Molmasse	915.47	1271.42	379.44
Temperatur / K	173(2)	159(2)	173(2)
Wellenlänge / $\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.21 · 0.05 · 0.03	0.12 · 0.10 · 0.09	0.37 · 0.22 · 0.20
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{4}_2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> / $\text{\AA}$	17.0794(10)	13.9142(16)	15.353(2)
<i>b</i> / $\text{\AA}$	17.0794(10)	21.675(2)	8.8674(8)
<i>c</i> / $\text{\AA}$	7.6806(7)	14.065(2)	16.809(2)
$\beta$ / $^\circ$	90	92.542(10)	92.324(11)
<i>V</i> / $\text{\AA}^3$	2240.5(3)	4237.8(9)	2286.5(5)
<i>Z</i>	2	4	4
Dichte (ber.) / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	1.357	1.993	1.102
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	0.748	4.299	0.130
Index-Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-9 \leq l \leq 9$	$-19 \leq h \leq 17$ $-29 \leq k \leq 28$ $-18 \leq l \leq 19$	$-18 \leq h \leq 18$ $-10 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 20$
$\theta$ -Bereich / $^\circ$	3.57 – 25.64	1.74 – 30.04	3.34 – 25.49
gesamelte Reflexe	17274	52561	14446
unabhängige Reflexe	2112	11130	4177
$\chi$ (Flack)	-0.01(4)		
GOOF	1.047	0.939	0.962
<i>R</i> 1 [ $I > 2\sigma(I)$ ], <i>wR</i> 2	0.0404, 0.0710	0.0416, 0.0527	0.0635, 0.1113
<i>R</i> 1 (alle Daten), <i>wR</i> 2	0.0533, 0.0739	0.1088, 0.0649	0.1244, 0.1295
max. Restelektronendichte/ $\text{e} \text{\AA}^{-3}$	0.245, -0.543	0.834, -0.661	0.242, -0.247

(99.9996 %) als Schutzgas durchgeführt. Benzol, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert:  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  [9] und [Li(TMEDA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] [13]. Zur Verfügung standen *n*BuLi,  $\text{SMe}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{PPh}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$ . Für NMR-Spektren dienten Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250 ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ : 250.13/62.90 MHz), Bruker DPX 250 ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ : 250.13/62.90 MHz) und Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}/^{119}\text{Sn}/^7\text{Li}$ : 400.13/100.62/161.98/149.21/155.51 MHz).

**Darstellung von  $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2$ .** 6.3 mL (10.01 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) *n*BuLi werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Anschließend erfolgt unter Rühren die Zugabe von 10.000 g (49.95 mmol)  $\text{CH}_3\text{PPh}_2$ . Nach 24 h Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur wird sie vier Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Durch Filtration isoliert man einen farblosen Feststoff. Dieser wird insgesamt viermal mit je 10 mL *n*-Heptan gewaschen. Ausbeute: 1.090 g (5.29 mmol), 53 %.

**Darstellung von [Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ].** 1.110 g (5.54 mmol)  $\text{CH}_3\text{PPh}_2$  werden in 10 mL Diethylether vorgelegt. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 1.5 mL (7.37 mmol) PMDTA und anschließend von 4.2 mL (6.72 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan. Die Reaktionsmischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Aus der Reaktionsmischung schieden sich nach drei Tagen bei  $-20$   $^\circ\text{C}$  farblose Einkristalle von [Li(PMDTA) $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ] ab; Ausbeute 1.190 g (3.14 mmol), 57 %.

$\text{Li(THF)}_n\text{CH}_2\text{PPh}_2$ :  $^1\text{H NMR}$  ( $d_8$ -THF):  $\delta = -0.33$  (d,  $^2J_{\text{PH}} = 3.4$  Hz; 2H,  $\text{PCH}_2\text{Li}$ ), 6.84 (pt; 2H,  $\text{Ph}_{\text{para}}$ ), 6.97 (pt; 4H,  $\text{Ph}_{\text{meta}}$ ), 7.49 (m; 4H,  $\text{Ph}_{\text{ortho}}$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF):  $\delta = 1.9$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 45.8$  Hz;  $\text{PCH}_2\text{Li}$ ), 124.7 (s;  $\text{Ph}_{\text{para}}$ ), 126.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz;  $\text{Ph}_{\text{meta}}$ ), 131.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 16.7$  Hz;  $\text{Ph}_{\text{ortho}}$ ), 154.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 24.0$  Hz;  $\text{Ph}_{\text{ortho}}$ ). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $d_8$ -THF):  $\delta = 3.3$  (s). –  $^7\text{Li NMR}$  ( $d_8$ -THF):  $\delta = 1.05$  (s).

Synthese und Festkörperstruktur von  $\{Zn[Sn(CH_2SMe)_4]_{0.5}Cl_2\}_n$ 

[Li(PMDTA)CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H NMR (d<sub>8</sub>-THF): δ = -0.36 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 3.5 Hz; 2H, PCH<sub>2</sub>Li), 2.16 (s; 12H, Me<sub>2</sub>N), 2.21 (s; 3H, CH<sub>3</sub>N), 2.32 (t, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; 4H, CH<sub>2</sub>N), 2.42 (t, <sup>1</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz; 4H, CH<sub>3</sub>N), 6.90 (pt; 2H, Ph<sub>para</sub>), 7.02 (pt; 4H, Ph<sub>meta</sub>), 7.46 (pt; 4H, Ph<sub>ortho</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (d<sub>8</sub>-THF): δ = 2.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 45.9 Hz; PCH<sub>2</sub>Li), 44.0 (s; CH<sub>3</sub>N), 46.5 (s; Me<sub>2</sub>N), 57.1 (s; CH<sub>2</sub>N), 59.0 (s; CH<sub>2</sub>N), 125.4 (s; Ph<sub>para</sub>), 127.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.8; Ph<sub>meta</sub>), 132.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16.8; Ph<sub>ortho</sub>), 155.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 24.5 Hz; Ph<sub>ipso</sub>). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (d<sub>8</sub>-THF): δ = 2.1 (s). - <sup>7</sup>Li NMR (d<sub>8</sub>-THF): δ = 1.54 (s).

**Darstellung von 1.** Zu einer Suspension von 2.35 g (34.5 mmol) LiCH<sub>2</sub>SMe in 20 mL Hexan wurden über einen Tropftrichter 0.9 mL (7.7 mmol) SnCl<sub>4</sub> in 10 mL Hexan zugetropft und anschließend 1 h gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der abgetrennte Feststoff verworfen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **1** durch Destillation bei 123 °C / 0.001 mbar als klare viskose Flüssigkeit erhalten: Ausbeute: 0.66 g (1.8 mmol), 23 %.

**1:** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.91 (s; 12H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s; 8H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 13.2 (4C, CH<sub>3</sub>), 21.5 (4C, CH<sub>3</sub>). - <sup>119</sup>Sn NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -42.5 (m, <sup>2</sup>J<sub>SnH</sub> = 44.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>SnH</sub> = 5.2 Hz; SnCH<sub>2</sub>SMe).

**Darstellung von 2.** Das Phosphanderivat **2** wurde analog zu Ref.[8] aus SnCl<sub>4</sub> und LiCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> bzw. LiCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> · D (D = TMEDA, PMDTA) in Ausbeuten zwischen 50 und 60 % synthetisiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Benzol bei 4 °C erhalten. Elementaranalyse für C<sub>52</sub>H<sub>48</sub>P<sub>4</sub>Sn berechnet: C 68.48, H 5.42 gefunden: C 67.84, H 5.43.

**2:** <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.20 (s; 8H, PCH<sub>2</sub>Sn), 7.06 (m; 24H, Ph<sub>meta</sub>, Ph<sub>para</sub>), 7.42 (m; 16H, Ph<sub>ortho</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.2 (dq, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 38.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.6 Hz; SnCP), 128.6 (s; Ph<sub>para</sub>), 128.7 (m; Ph<sub>meta</sub>), 132.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 20.0 Hz; Ph<sub>ortho</sub>), 142.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 15.9 Hz; Ph<sub>ipso</sub>). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -17.8 (s, <sup>2</sup>J<sub>PSn</sub> = 117.3 Hz). - <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -7.6 (qui, <sup>2</sup>J<sub>PSn</sub> = 118.8 Hz).

**Darstellung von 3.** In ein abschmelzbares NMR-Röhrchen wurde zu 0.050 g (0.37 mmol) wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> eine Lösung von 0.134 g (0.37 mmol) Sn(CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 0.8 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gegeben. ZnCl<sub>2</sub> wurde in der Reaktionsmischung mittels Ultraschall (10 x 2 Minuten) gelöst. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht und dann bei -25 °C eingefroren. Nach Auftauen bildeten sich über Nacht große, klare, farblose Kristalle von **3**.

NMR der Reaktionslösung nach 3 Tagen bei Raumtemperatur: <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.04 (br; 12H, CH<sub>3</sub>), 2.25 (br; 8H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 14.8 (4C, CH<sub>3</sub>), 22.4 (4C, CH<sub>3</sub>). <sup>119</sup>Sn NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -54.8 (m, <sup>2</sup>J<sub>SnH</sub> = 45.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>SnH</sub> = 5.5 Hz; SnCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**Kristallstrukturen.** Für die Strukturbestimmungen wurden ein Siemens-SMART-CCD-Dreikreisdiffraktometer und ein Stoe IPDS II Diffraktometer benutzt und die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst [15]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert [16]. Angaben zu den Röntgenstrukturan-

lysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no." CCDC 637812 (**2**), CCDC 637862 (**3**) und CCDC 637811 (LiCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> · PMDTA) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax : +1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## References

- [1] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, I. Bernal (ed.), Elsevier, Amsterdam **1986**, 146.
- [2] C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6411.
- [3] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- [4] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429.
- [5] P. Barbaro, C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3181.
- [6] E. G. Thaler, K. Foltling, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2664.
- [7] C. Bianchini, K. G. Caulton, C. Chardon, O. Eisenstein, K. Foltling, T. J. Johnson, A. Meli, M. Peruzzini, D. J. Rauscher, W. E. Streib, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5127.
- [8] D. L. Kershner (AKZO N.V.,NL), *USXXAM US 5242878 A 19930907* **1993**.
- [9] K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnies, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2005**, 3442.
- [10] H. N. Peindy, F. Guyon, M. Knorr, A. B. Smith, J. A. Farouq, S. A. Islas, D. Rabinovich, J. Golen, C. Strohmman, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 479.
- [11] J. P. Fackler Jr, G. Garzon, R. A. Kresonski, H. H. Murray III, R. G. Raptis, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1705.
- [12] D. Steinborn, O. Neumann, H. Weichmann, F. W. Heinemann, J.-P. Wagner, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 351.
- [13] G. Fraenkel, W. R. Winchester, P. G. Williard, *Organometallics* **1989**, *8*, 2308.
- [14] S. Blaurock, O. Kühl, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1997**, *16*, 807.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen, Germany, **2000**.

**7.3 'Setting ambiguity in  $C2/c$  with dibromidotetrakis(1*H*-pyrazole- $\kappa N^3$ )manganese(II) as an example'**

K. Ruth, K. Kunz, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst.* **2007**, *Acta Cryst.* **2007**, *C63*, m566

## metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section C

Crystal Structure

Communications

ISSN 0108-2701

Setting ambiguity in  $C2/c$  with dibromidotetrakis( $1H$ -pyrazole- $\kappa N^3$ )-manganese(II) as an example

Kai Ruth, Kerstin Kunz, Hans-Wolfram Lerner and Michael Bolte\*

Institut für Anorganische Chemie, J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, 60438 Frankfurt/Main, Germany  
Correspondence e-mail: bolte@chemie.uni-frankfurt.de

Received 5 October 2007

Accepted 22 October 2007

Online 14 November 2007

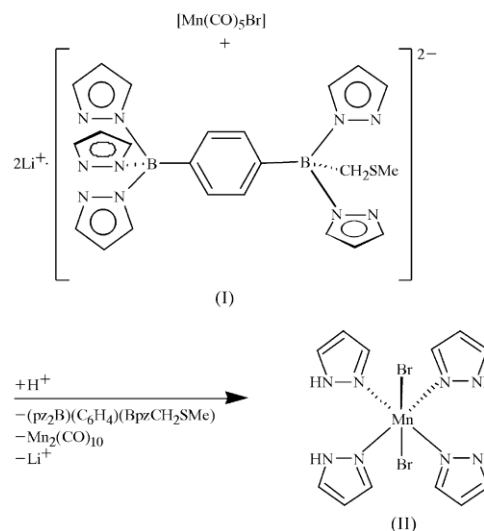
*trans*-Dibromidotetrakis( $1H$ -pyrazole- $\kappa N^3$ )manganese(II),  $[\text{MnBr}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]$ , crystallizes in the  $C2/c$  space group with the Mn atom located on a centre of inversion. As a result, there is just one half-molecule in the asymmetric unit. Geometric parameters are in the usual ranges. The Mn centre is octahedrally coordinated by four pyrazole residues in the equatorial plane and by two bromide ligands in the axial positions. The molecular conformation is stabilized by  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$  hydrogen bonds. The structure of the title compound had already been described [Lumme & Lindell (1987). *J. Coord. Chem.* **15**, 383–392] in a different setting, with the Mn atoms located on inversion centres on Wyckoff position  $d$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; 0, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0$ ). In the conventional setting, however, the Mn atoms are situated on Wyckoff position  $a$  ( $0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). In this special case, if the  $c$  axis has the same length as the short diagonal of the  $ac$  plane, the transformation from one setting into the other yields almost indistinguishable cell parameters, and the possibility of confusion arises. This setting ambiguity could be the reason why two structures in different settings might be taken as polymorphs even though they can easily be transformed. As a result of this, care should always be taken to use the conventional setting.

## Comment

Following the first synthesis of a scorpionate complex, considerable progress has been made towards extending this area of chemistry (Trofimenko, 1993). Our studies have shown that an important factor influencing the stability of scorpionates appears to be the degree of steric crowding around the boron centre (Bieller *et al.*, 2004). Another reason for the deboration of scorpionates may be the low difference in Lewis acidity of the metal centre in  $\text{MX}_2$  on one side and of the B centre in the corresponding borane of the pyrazolyl borate on the other side. The results of investigations in our group show that ditopic heteroscorpionates decompose in the

presence of transition metal salts much more easily than monotopic homoscorpionates (Bieller *et al.*, 2006).

It is interesting to note that the manganese complex  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  can be transformed easily into  $\text{Mn}^{\text{II}}$  and  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in the presence of strong nucleophiles such as  $\text{NaSSi}^t\text{Bu}_3$  or  $\text{Na}_2\text{PSi}^t\text{Bu}_3$  (Kückmann 2007; Lerner *et al.*, 2005). In attempting to synthesize the 1,4-phenylene-bridged  $\text{Mn}^{\text{I}}$  scorpionate from the corresponding lithium scorpionate, (I), and  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ , we obtained the title compound, namely dibromido(tetrapyrazole)manganese(II), (II), as a by-product (see reaction scheme below).



A perspective view of compound (II) is shown in Fig. 1. The Mn centre is located on a centre of inversion. It is octahedrally coordinated by two Br atoms in a *trans* configuration occupying the axial positions and by four pyrazole ligands in the equatorial plane. The pyrazole (pz) ligands are almost perpendicular [ $85.7(3)$  and  $88.9(3)^\circ$  for the rings containing atoms N1 and N11, respectively] to the equatorial plane consisting of the Mn centre and the four coordinating N atoms. The molecular conformation is stabilized by  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}$  hydrogen bonds (Table 1).

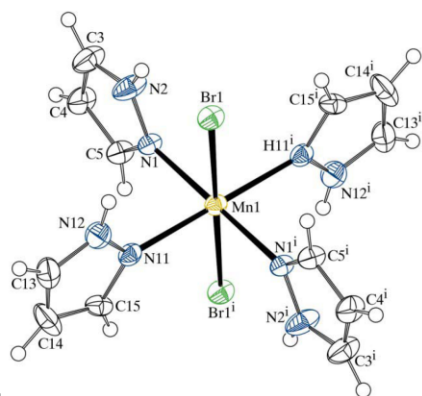
In the monoclinic space group  $C2/c$ , there are two different sets of inversion centres which are not equivalent because they have different environments. One set is on Wyckoff position  $a$  ( $0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) which can be transformed on to Wyckoff position  $b$  ( $0, \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ) by an origin shift which is permitted in the monoclinic crystal system. Another set of inversion centres is on Wyckoff position  $c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ ) and Wyckoff position  $d$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0$ ). The latter two sets can, similar to  $a$  and  $b$ , be transformed into one another by a permitted origin shift. We have found for (II) that the Mn atoms are located on Wyckoff position  $a$ . This setting is hereinafter referred to as (IIa). The structure of the title compound has already been described (Lumme & Lindell, 1987) at 295 K in the same space group,  $C2/c$ , with cell parameters  $a = 14.208(2)$  Å,  $b = 9.454(1)$  Å and  $c =$



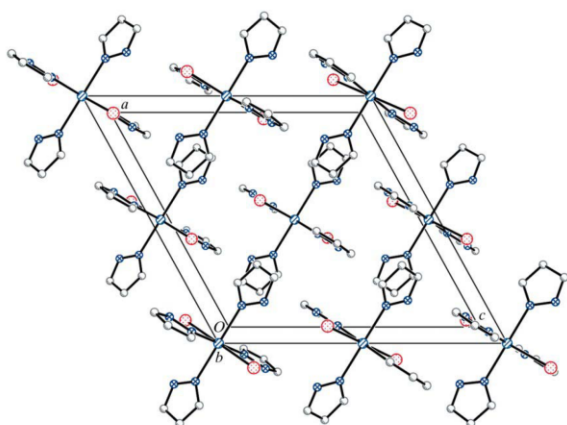
## metal-organic compounds

15.015 (3) Å,  $\beta = 118.68 (1)^\circ$  and  $V = 1769.4 (5) \text{ \AA}^3$ , but the Mn atoms are located on inversion centres of Wyckoff position  $d$ . This setting is hereinafter referred to as (II*d*).

At first glance, the packing diagrams of the two settings (Figs. 2 and 3) look completely different. However, closer inspection of the packing patterns reveals that there are striking similarities. A superposition of both cells (Fig. 4) shows that they can be transformed into one another by the matrix  $(\bar{1}00/0\bar{1}0/101)$  and an additional origin shift of  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ . The transformation of the symmetry elements is shown in Fig. 5. The conventional setting as given in *International Tables for Crystallography* Vol. A is shown in Fig. 5(a). By applying the matrix  $(\bar{1}00/0\bar{1}0/101)$ , which is equivalent to a twofold rotation about the  $[102]$  vector, screw axes are interchanged with rotation axes and  $c$ -glide planes become  $n$ -glide planes and *vice versa* (Fig. 5b). The origin shift of  $\frac{1}{4}$  along  $a'$  (Fig. 5c) moves screw and rotation axes on to their correct



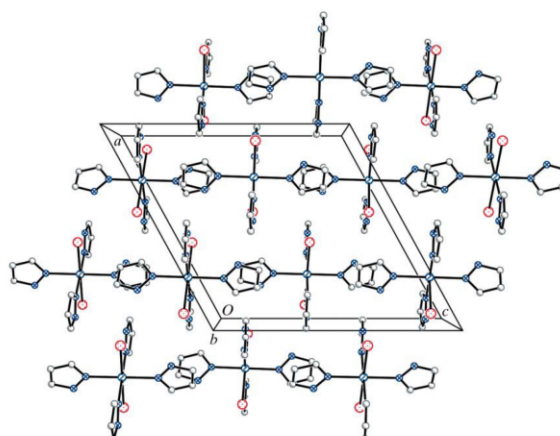
**Figure 1**  
A perspective view of compound (II), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. [Symmetry code: (i)  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .]



**Figure 2**  
A packing diagram for (IIa), viewed in the  $ac$  plane. H atoms have been omitted for clarity.

positions. However, the height of the inversion centres and glide planes in the direction of the  $b$  axis is still not correct. This can be accomplished by an origin shift of  $\frac{1}{4}$  along  $b$  (Fig. 5d). Thus, in the special case where the  $c$  axis has almost the same length as the short diagonal of the  $ac$  plane, the transformation from one setting into another yields almost indistinguishable cell parameters, and the possibility of confusion arises. Although refinement in each of these settings yields exactly the same results, only one of these settings is conventional. As a result of this, the cell parameters of (II*d*) should be transformed by the matrix  $(\bar{1}00/0\bar{1}0/101)$  into  $a = 14.208 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.454 \text{ \AA}$  and  $c = 14.918 \text{ \AA}$ , and  $\beta = 117.99^\circ$ , because the new  $c$  axis is shorter than the original one and the new  $\beta$  angle is smaller than the original one.

A search of the Cambridge Structural Database (Version 5.28, November 2006 plus three updates; Allen, 2002) for structures in the space group  $C2/c$  which are free of errors and not disordered yielded 29 279 hits. For 713 of these, the condition that the length of the  $c$  axis does not deviate by more than 1% from the length of the shorter diagonal of the  $ac$  plane is fulfilled. Checking these 713 structures for whether a cell transformation by  $(\bar{1}00/0\bar{1}0/101)$  would give a shorter  $c$  axis and a smaller  $\beta$  angle revealed that 119 of these 713 would be better described in a different setting. If only one structure determination is concerned, the results are exactly the same for both settings. However, among these 119 structure determinations, there are three which should be revised. Bolotina *et al.* (2003) compared six structures of biguanidinium bis(dinitramide) determined at different temperatures. However, one setting was used for three of them and a different setting for the other three. Table 2 lists the original and corrected cell parameters. The original  $c$  axis at 150 K is the second longest (after that at 298 K). After transformation to a conventional setting, the length of the corrected  $c$  axis follows the expected trend of shortening when the temperature is lowered. Efe & Schlemper (1992) presented two structures of dichlorobis[3-(*N*-phenylamino)-3-methyl-2-butanone oxime]rhodium(III),

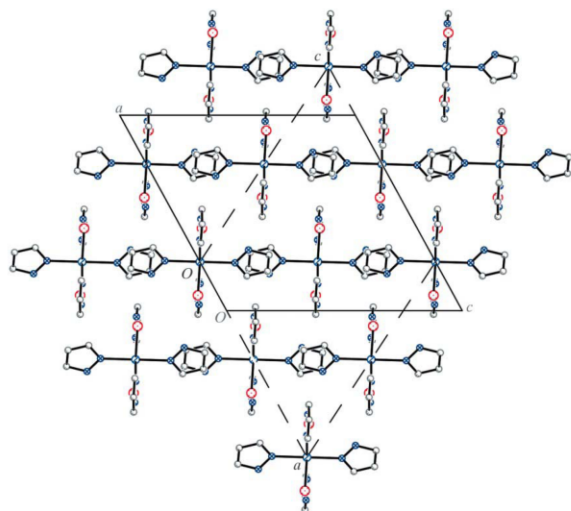


**Figure 3**  
A packing diagram for (II*d*), viewed in the  $ac$  plane. H atoms have been omitted for clarity.

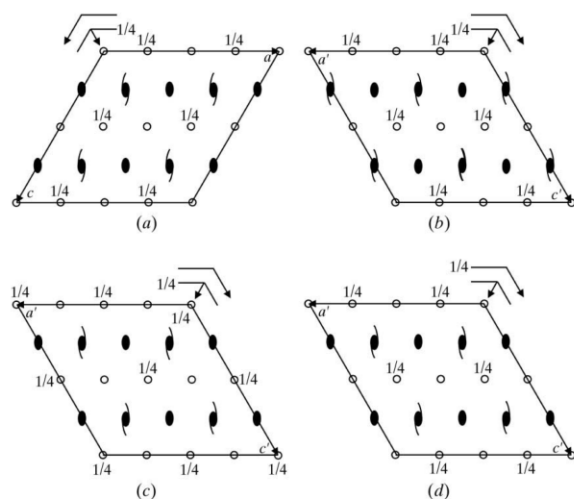
## metal-organic compounds

which are actually identical (Table 3). The same occurred with 3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ -dihydro-4 $\beta$ ,10-dimethyl-2-phenyl-1*H*,3*H*,5*H*-pyrrolo-[3,4-*b*]carbazole-1,3-dione (Fischer *et al.*, 1995), where the two polymorphs presented are actually the same structure in a different setting (Table 4).

The nature of the problem described above is that some diffractometer programs might not calculate the correct



**Figure 4**  
Superposition of the packing diagrams of (II*c*) (solid lines and dark labels) and (II*a*) (dashed lines and light labels), viewed in the *ac* plane. H atoms have been omitted for clarity.



**Figure 5**  
Transformation of the symmetry elements of the conventional setting in *C2/c*. (a) Original setting; (b) applying the matrix  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ; (c) applying an origin shift of  $\frac{1}{4}$  in the direction of the *a* axis; (d) applying an origin shift of  $\frac{1}{4}$  in the direction of the *b* axis.

conventional cell parameters and structure determination is performed in a nonconventional setting. A check for the conventional setting using the program *PLATON* (Spek, 2003) easily detects that a nonconventional setting has been used and lists the necessary transformation matrix. As far as just one single structure determination is concerned, it is just a question of sound crystallographic work. If, however, different determinations of the same structure are to be compared, care must be taken to use the same setting for all of these. And what is more obvious than using the conventional setting?

## Experimental

A solution of dilithium scorpionate (30.1 mg, 0.059 mmol) in tetrahydrofuran (9 ml) was treated with  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  (31.8 mg, 0.116 mmol). The solution was separated *via* a cannula from the resulting precipitate. After removal of the solvent, the residue was dissolved in benzene. After several weeks, orange–yellow crystals of (II) suitable for X-ray diffraction were grown at room temperature by slow evaporation of the benzene solvent.

## Crystal data

$[\text{MnBr}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4]$	$V = 1757.1 (4) \text{ \AA}^3$
$M_r = 487.09$	$Z = 4$
Monoclinic, <i>C2/c</i>	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 14.430 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 5.31 \text{ mm}^{-1}$
$b = 9.4424 (8) \text{ \AA}$	$T = 173 (2) \text{ K}$
$c = 14.725 (2) \text{ \AA}$	$0.17 \times 0.16 \times 0.14 \text{ mm}$
$\beta = 118.864 (11)^\circ$	

## Data collection

Stoe IPDSII two-circle diffractometer	8394 measured reflections
Absorption correction: multi-scan [ <i>MULABS</i> (Spek, 2003; Blessing, 1995)]	1644 independent reflections
$T_{\min} = 0.41$ , $T_{\max} = 0.47$	1207 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.069$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.066$	106 parameters
$wR(F^2) = 0.169$	H-atom parameters constrained
$S = 1.02$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.75 \text{ e \AA}^{-3}$
1644 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.83 \text{ e \AA}^{-3}$

**Table 1**  
Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i>	<i>H</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>
N2—H2...Br1	0.88	2.70	3.342 (8)	131
N12—H12...Br1	0.88	2.82	3.437 (8)	128
N12—H12...Br1 <sup>1</sup>	0.88	2.91	3.568 (8)	133

Symmetry code: (i)  $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$ .

**Table 2**

Original and corrected values for the *c* axis and  $\beta$  angle of biguanidinium bis(dinitramide) ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

Original data are taken from Bolotina *et al.* (2003). Corrections are not necessary for the data at 200, 250 and 298 K.

	85 K	100 K	150 K	200 K	250 K	298 K
Original <i>c</i>	13.0023	13.0111	13.0302	13.0286	13.0265	13.0359
Corrected <i>c</i>	12.8725	12.8987	12.9950			
Original $\beta$	117.407	117.337	117.005	116.639	116.225	115.806
Corrected $\beta$	116.270	116.354	116.699			

## metal-organic compounds

**Table 3**

Original and corrected values for the  $c$  axis and  $\beta$  angle of dichlorido-bis[3-methyl-3-(*N*-phenylamino)-2-butanone oxime]rhodium(III) ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

Original data are taken from Efe & Schlemper (1992). Corrections are not necessary for data set *A*.

	<i>A</i>	<i>B</i>
Original $c$	14.608	14.702
Corrected $c$		14.584
Original $\beta$	106.57	108.23
Corrected $\beta$		106.77

**Table 4**

Original and corrected values for the  $c$  axis and  $\beta$  angle of 3 $\alpha\beta$ ,4 $\alpha$ -dihydro-4 $\beta$ ,10-dimethyl-2-phenyl-1*H*,3*H*,5*H*-pyrrolo[3,4-*b*]carbazole-1,3-dione ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ).

Original data are taken from Fischer *et al.* (1995). (I) and (II) here refer to structures (I) and (II) in the paper of Fischer *et al.* (1995). Corrections are not necessary for the data set for structure (II).

	(I)	(II)
Original $c$	23.729	23.663
Corrected $c$	23.661	
Original $\beta$	108.680	108.17
Corrected $\beta$	108.188	

H atoms were located in a difference map, but were positioned geometrically and refined using a riding model, with fixed individual displacement parameters [ $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C,N})$ ] and with N—H = 0.88  $\text{\AA}$  or C—H = 0.95  $\text{\AA}$ . The highest peak (2.75  $\text{e \AA}^{-3}$ ) in the final difference electron-density map is 1.36  $\text{\AA}$  from atom Br1.

Data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2001); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-AREA*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1990); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *PLATON* (Spek, 2003) and *XP* in *SHELXTL-Plus* (Sheldrick, 1991); software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: BG3059). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

**References**

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- Bieller, S., Haghiri, A., Bolte, M., Bats, J. W., Wagner, M. & Lerner, H.-W. (2006). *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1559–1572.
- Bieller, S., Zhang, F., Bolte, M., Bats, J. W., Lerner, H.-W. & Wagner, M. (2004). *Organometallics*, **23**, 2107–2113.
- Blessing, R. H. (1995). *Acta Cryst.* **A51**, 33–38.
- Bolotina, N. B., Hardie, M. J. & Pinkerton, A. A. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1334–1341.
- Efe, G. E. & Schlemper, E. O. (1992). *Polyhedron*, **11**, 2447–2458.
- Fischer, G., Pindur, U. & Schollmeyer, D. (1995). *Acta Cryst.* **B51**, 999–1003.
- Kückmann, T. (2007). PhD thesis, University of Frankfurt, Germany.
- Lerner, H.-W., Margraf, G., Bats, J. W. & Wagner, M. (2005). *Chem. Commun.* pp. 4545–4547.
- Lumme, P. & Lindell, E. (1987). *J. Coord. Chem.* **15**, 383–392.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1991). *SHELXTL-Plus*. Release 4.1. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 7–13.
- Stoe & Cie (2001). *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Trofimenko, S. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 943–980.

**7.4 'Copper Complexes of Mono- and Ditopic [(Methylthio)methyl]borates: Missing Links and Linked Systems En Route to Copper Enzyme Models'**

K. Ruth, S. Tüllmann, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, eingereicht

## Copper Complexes of Mono- and Ditopic [(Methylthio)methyl]borates: Missing Links and Linked Systems En Route to Copper Enzyme Models.

Dipl. Chem. Kai Ruth<sup>a)</sup>, Dipl. Chem. Sandor Tüllmann<sup>a)</sup>, Dipl. Chem. Hannes Vitze<sup>a)</sup>, Dr. Michael Bolte<sup>a)</sup>, Dr. Hans-Wolfram Lerner<sup>a)</sup>, Prof. Dr. Max C. Holthausen<sup>a)\*</sup>, and Prof. Dr. Matthias Wagner<sup>a)\*</sup>

[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Straße 7, D-60438 Frankfurt, Germany.  
Fax: +49-69-798-29260, E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de.

### Abstract:

TMEDA-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  is a suitable reagent for the selective introduction of (methylthio)methyl groups into  $\text{PhBBr}_2$  and its *p*-silylated derivative  $\text{Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-BBr}_2$ . The resulting compounds,  $\text{R}^*\text{-C}_6\text{H}_4\text{-B(Br)(CH}_2\text{SMe)}$  ( $\text{R}^* = \text{H}$ : **2**;  $\text{R}^* = \text{SiMe}_3$ : **7**) and  $\text{PhB(CH}_2\text{SMe)}_2$  (**3**), form cyclic dimers via B-S adduct bonds in solution and in the solid state. Compounds **2** and **3** have successfully been used for preparing the  $[\text{N}_2\text{S}]$  scorpionate  $[\text{PhBpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  (**[5]**) and the  $[\text{NS}_2]$  scorpionate  $[\text{PhBpz}(\text{CH}_2\text{SMe})_2]^-$ , respectively. Compound **7** proved to be an excellent building block for the heteroditopic poly(pyrazol-1-yl)borate *p*- $[\text{pz}_3\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-Bpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  (**[10]**<sup>2-</sup>) that mimics the two ligation sites of the copper enzymes peptidylglycine  $\alpha$ -hydroxylating monooxygenase and dopamine  $\beta$ -monooxygenase. Treatment of the monotopic tripod **[5]** with  $\text{CuCl}$  and  $\text{CuBr}_2$  results in the formation of complexes  $\text{K}[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  and  $[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$ . X-ray crystallography on  $\text{K}[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  revealed a tetrahedral  $[\text{N}_2\text{S}_2]$  coordination environment for the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ion, whereas the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ion of  $[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  possesses a square-pyramidal  $[\text{N}_4\text{S}]$  ligand sphere (S-atom in the axial position). The remarkable redox properties of  $\text{K}[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  and  $[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  have been assessed by cyclic voltammetry and quantum chemical calculations. The reaction of  $\text{K}[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  with dry air leads to the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  species  $[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  and to a tetranuclear  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex featuring  $[\text{PhB(O)pz}_2]^{2-}$  ligands. Addition of  $\text{CuCl}$  to  $\text{K}_2[\mathbf{10}]$  gives the complex  $\text{K}_3[\text{Cu}(\mathbf{10})_2]$  containing two ligand molecules per  $\text{Cu}^{\text{I}}$  center. The  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ion binds to both heteroscorpionate moieties and thereby establishes a coordination environment similar to that of the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ion in  $\text{K}[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$ .

### Keywords

Borates / Bridging Ligands / Copper / *N,S*-Donor ligands / Tripodal Ligands.

## Introduction

For several decades now, tris(pyrazol-1-yl)borate (“scorpionate”) ligands **A** are widely used in bioinorganic and organometallic chemistry (Figure 1).<sup>[1, 2]</sup> Part of this success is due to the fact that introduction of appropriate substituents  $R^1$  into the 3-positions of the pyrazolyl rings allows extensive control over the steric demand of the ligands and thus over their ability to kinetically stabilize reactive complex fragments. By contrast, an adjustment of the ligand field strengths of tris(pyrazol-1-yl)borates is much harder to achieve, because electronic substituent effects of  $R^1 - R^3$  on the donor properties of the pyrazolyl rings turned out to be rather modest.

One way to alter the donor/acceptor properties of scorpionate ligands over a wider range is to replace the pyrazolyl rings by phosphorus- (**B**<sup>[3-5]</sup>) or sulfur-containing groups (**C**<sup>[6, 7]</sup>, **D**<sup>[8-12]</sup>, Figure 1). Similar to the parent scorpionates **A**, ligands **B – D** provide a monoanionic, tridentate, face-capping coordination mode, but they differ from **A** with regard to the softness of their donor sets. Moreover, in the thioimidazolyl derivatives **C**, the boron atom is separated from the donor atoms by three bonds as opposed to two bonds in **A**.

--- Figure 1 here ---

Very recently, even hybrid scorpionates of **A – D** have become available, which provide nitrogen and phosphorus ( $[N_2P]$ <sup>[13, 14]</sup>,  $[NP_2]$ <sup>[15]</sup>) or nitrogen and sulfur donors ( $[N_2S]$ <sup>[16]</sup>,  $[NS_2]$ <sup>[17-22]</sup>). These derivatives are most interesting, because they allow a smooth modulation of the coordination environment between the extremes  $[N_3]$  and  $[P_3]/[S_3]$ . Complete homogeneous series of closely related ligands facilitate an evaluation of the influence of gradual changes in the donor set of tripods on the chemical properties of the coordinated metal ion. This has been impressively demonstrated by Vahrenkamp et al., who compared the biomimetic thiolate-alkylating activity of tetrahedral zinc complexes supported by  $[HBpz_x(\text{thioimidazolyl})_{3-x}]^-$  ligands upon variation of  $x$  from  $x = 0$  to 3 (pz = pyrazol-1-yl).<sup>[23-26]</sup> For our own research on bioinorganic model systems with mixed-donor scorpionates  $[RBpz_x(\text{S-donor})_{3-x}]^-$  we prefer (methylthio)methyl- over thioimidazolyl groups, because different substituents linked to the same boron center via B-N and B-C bonds are less likely to scramble than substituents that are all bonded via  $sp^2$ -hybridized nitrogen atoms. Unfortunately, in the case of the thioether scorpionates  $[RBpz_x(\text{CH}_2\text{SR}^1)_{3-x}]^-$  the homogeneous

series is incomplete, because derivatives  $[\text{RBpz}_2(\text{CH}_2\text{SR}^1)]^-$  are lacking. It was therefore necessary to develop a facile route to these missing members, and a high-yield synthesis of the derivative  $[\text{PhBpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  will be described in this paper ([5]<sup>-</sup>; Scheme 1).

The potential of scorpionates  $[\text{RBpz}_x(\text{CH}_2\text{SR}^1)_{3-x}]^-$  goes far beyond the preparation of mononuclear complexes, because they can be tied to other ligands via their non-coordinating substituent R. In the past, our group has spent considerable effort developing ditopic scorpionates which we have used for the assembly of coordination polymers<sup>[27, 28]</sup>, multiple-decker sandwich complexes<sup>[29-31]</sup>, metallo-macrocycles<sup>[32]</sup> and dinuclear complexes with cooperating metal ions<sup>[33-35]</sup>. So far, the main focus was on *homoditopic* ligand systems consisting of two identical scorpionate units that are bridged by organometallic or aromatic linkers. Replacement of pyrazolyl rings by thioether moieties allows to extend the research to *heteroditopic* scorpionate ligands in which the two donor sites are no longer the same so that the two coordinated metal centers will show different reactivity.

Our choice of the first heteroditopic target scorpionate for bioinorganic research projects was guided by the idea that it should be similar to the ligand environment of naturally occurring dinuclear metalloproteins for which the added value of the second metal ion is already proven. In this respect, the two copper-containing enzymes dopamine  $\beta$ -monooxygenase ( $D\beta M$ ) and peptidylglycine  $\alpha$ -hydroxylating monooxygenase (PHM) appeared to be particularly attractive, because each of them contains two copper ions separated by approximately 11 Å, one with three histidine-imidazolyl ligands ( $\text{Cu}_H$ ) and the other bonded to two imidazoles and a methionine-thioether chain ( $\text{Cu}_M$ ).<sup>[36-38]</sup>  $D\beta M$  and PHM catalyze stereospecific hydroxylations of C-H bonds in the biosynthetic pathways of norepinephrine and  $\alpha$ -amidated peptides, respectively.  $\text{Cu}_M$  is the presumed site of dioxygen binding whereas the role of  $\text{Cu}_H$  is merely that of an electron source.<sup>[37, 39]</sup>

The coordination spheres of  $\text{Cu}_H$  and  $\text{Cu}_M$  can nicely be modeled by  $[\text{RBpz}_3]^-$  and  $[\text{RBpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  ligands, respectively.<sup>[40]</sup> Connection of the two fragments by a *p*-phenylene linker would result in the heteroditopic scorpionate  $[\mathbf{10}]^{2-}$  (Scheme 2), which, in its straight conformation, supports a metal-metal distance of about 11 Å as it has been found in  $D\beta M$  and PHM.

Given this background, we have prepared the monotopic scorpionate  $[\text{PhBpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  (**[5]**) and characterized its  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes. Based on these results, we have further developed this chemistry to the point where a targeted synthesis of the first heteroditopic scorpionate ligand  $p\text{-}[\text{pz}_3\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-Bpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^{2-}$  (**[10]**<sup>2-</sup>) was possible and we have studied the coordination behavior of **[10]**<sup>2-</sup> towards  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ions.

## Results and Discussion

So far,  $[\text{S}_3]$  and  $[\text{NS}_2]$  borate ligands have been prepared using efficient one-pot protocols.<sup>[9-11, 18, 19, 41]</sup> With regard to our aim of developing a general route to heteroditopic thioether scorpionates, it was now inevitable to elucidate in detail the chemical and structural properties not only of the ligands themselves, but also of key intermediates.

*Syntheses:* The lithium and potassium  $[\text{N}_2\text{S}]$  scorpionates  $\text{Li}[\mathbf{5}]$  and  $\text{K}[\mathbf{5}]$  are accessible via a three-step sequence starting from  $\text{PhBBr}_2$ <sup>[42]</sup> (Scheme 1).

--- Scheme 1 here ---

For the selective introduction of one or two (methylthio)methyl groups in the first reaction step we employed donor-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$ <sup>[43]</sup>, because, in our hands, it gave far better results than the corresponding TMEDA-adduct. The improvement in terms of selectivity and yield of **2** and **3** was so significant that it outweighed the hazards associated with working with donor-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  (the compound violently explodes upon air contact<sup>[43]</sup>). One advantage of the TMEDA-free reagent lies in its poor solubility in the reaction solvent ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) which guarantees low stationary concentrations of the nucleophile and makes it easier to control whether mono- (**2**) or disubstitution (**3**) takes place. Moreover, removal of  $\text{LiBr}$  during workup is greatly facilitated when TMEDA is absent. According to X-ray crystallography and NMR spectroscopy, both **2** and **3** form dimers in the solid state as well as in solution. Irrespective of that, addition of  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  to **2** resulted in the clean formation of the monomeric aminoborane **4**. The borate salts  $\text{Li}[\mathbf{5}]$  and  $\text{K}[\mathbf{5}]$  were finally obtained by transamination of **4** with a mixture of pyrazole and alkali metal pyrazolide. Another hybrid ligand, Riordan's<sup>[18]</sup>  $[\text{NS}_2]$  scorpionate  $\text{Li}[\text{PhBpz}(\text{CH}_2\text{SMe})_2]$ , was accessible from **3** and



lithium pyrazolide (Lipz). For the synthesis of the heteroditopic scorpionates  $\text{Li}_2[\mathbf{10}]$  and  $\text{K}_2[\mathbf{10}]$ , the *p*-silylated borylbenzene  $\mathbf{6}^{[44, 45]}$  was chosen as starting material (Scheme 2).

--- Scheme 2 here ---

Introduction of the thioether substituent using donor-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  gave the silylated analog (**7**) of **2**. Similar to **2**, **7** exists as dimer in solution and in the solid state (cf. Supplementary Material). This is of critical importance for the entire synthesis concept, because B-S adduct formation protects the thioether groups from  $\text{BBr}_3$  attack in the subsequent reaction step, thereby allowing the clean conversion of **7** into **8** via silicon / boron exchange. Treatment of **8** with 6 equiv. of  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  led to the replacement of all bromide substituents by dimethylamino groups and consequently to the break-up of the 1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexane ring. The resulting monomer **9** was transformed into the heteroditopic scorpionates  $\text{Li}_2[\mathbf{10}]$  and  $\text{K}_2[\mathbf{10}]$  by reaction with  $\text{Hpz} / \text{Mpz}$  (6 : 4; M = Li, K) in toluene at reflux temperature.

The copper complexes  $\text{K}[\mathbf{11}]$  and **12** (Scheme 3) were prepared by the reaction of  $\text{K}[\mathbf{5}]$  with 1.3 equiv. of  $\text{CuCl}$  and 0.5 equiv. of  $\text{CuBr}_2$ , respectively. Toluene was chosen as the reaction medium which led to heterogeneous conditions and thus to reaction times of several days. The solubility of  $\text{K}[\mathbf{5}]$  in toluene is higher than the solubility of  $\text{CuCl}$ , thus promoting the formation of complexes of stoichiometry  $\text{K}[\text{Cu}(\mathbf{5})_2]$  (i.e.,  $\text{K}[\mathbf{11}]$ ), even though the ratio of the starting materials was roughly 1 : 1. Samples prepared in solvents other than toluene did not provide single crystalline material.

--- Scheme 3 here ---

As already mentioned in the introductory part, copper complexes of the  $[\text{N}_2\text{S}]$  scorpionate ligand  $[\mathbf{5}]^-$  can be regarded as mimics of the  $\text{O}_2$ -activating copper site in the hydroxylating enzymes  $D\beta M$  and PHM. We therefore investigated the behavior of  $\text{K}[\mathbf{11}]$  towards dry molecular oxygen in  $\text{C}_6\text{H}_6$  solution at r. t.. From the paramagnetic reaction mixture, crystals were grown of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex **12** (major component) and of a degradation product **13** containing  $[\text{PhBpz}_2(\text{O})]^{2-}$  ligands (minor component; Scheme 3). The oxidative cleavage of the B-C bond indicates activation of  $\text{O}_2$  by  $\text{K}[\mathbf{11}]$  in a manner reminiscent of related enzyme-

mediated processes. The heterodinuclear complex **14** (Scheme 3) was synthesized from  $K_2[10]$  and CuCl in THF (stoichiometric ratio = 1 : 3).

*Spectroscopy.* The  $^{11}B$  NMR spectrum of **2** shows one resonance at 2.5 ppm testifying to the presence of four-coordinated boron nuclei.<sup>[46]</sup> This result can best be explained by assuming that a B-S adduct is present in  $C_6D_6$  solution. Due to the self-complementarity of PhB(Br)CH<sub>2</sub>SMe and for entropy reasons the structure of this adduct is most likely that of a cyclic dimer (PhB(Br)CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub> (Scheme 1). The BCH<sub>2</sub> protons of **2** are not magnetically equivalent, but give rise to a doublet of doublets (each integrating 2 H) in the  $^1H$  NMR spectrum, which is in accord with the presence of chiral boron centers in (PhB(Br)CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub> ( $\delta(^1H) = 2.64, 2.08$ ;  $^2J_{HH} = 12.7$  Hz). The corresponding BCH<sub>2</sub> carbon atoms lead to only one resonance (at 34.9 ppm) that is considerably broadened due to unresolved  $^1J_{BC}$  coupling and fast quadrupolar relaxation of the boron nuclei. Only one set of phenyl and methyl signals is observed in the  $^1H$  and in the  $^{13}C$  NMR spectrum of **2**, thus ruling out the presence of more than one of the possible isomers resulting from different distributions of the substituents over the axial/equatorial positions of the 1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexane ring.

Similar to **2**, the triorganylborane **3** reveals one  $^{11}B$  resonance at -4.7 ppm and is therefore also likely to exist as B-S adduct in solution. In contrast to **2**, the  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectra of **3** are rather complex and difficult to assign because of many broadened and overlapping signals. If we again assume a 1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexane structure, one part of the problem clearly arises from the two different CH<sub>2</sub>SMe fragments present in the molecule. In addition, different isomers may exist in parallel or slowly transform into each other in  $C_6D_6$  solution. We therefore added pyridine to the NMR tube in order to cleave the B-S adducts and to form PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub>·py complexes instead. As a result, the  $^{11}B$  NMR signal was shifted downfield to 0.0 ppm and the  $^1H$  NMR spectrum simplified considerably and showed a better resolution. All in all, we observe three resonances for the phenyl ring, three for the coordinated pyridine molecule, and one signal for the SMe groups. The corresponding integral ratio of 5 : 5 : 6 gives conclusive evidence for the proposed structure. The BCH<sub>2</sub> protons are still inequivalent ( $\delta(^1H) = 2.55, 2.44$ ;  $^2J_{HH} = 11.9$  Hz), because the boron atom of PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub>·py is prochiral.

The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum of the aminoborane **4** is characterized by one signal at 40.6 ppm that lies in a range typical of three-coordinated boron atoms.<sup>[46]</sup> N-B  $\pi$ -bonding apparently reduces the Lewis acidity of the boron center to such an extent that no B-S adducts are formed anymore. This view is supported by the observation of two singlets in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum that are assignable to the  $\text{NMe}_2$  group and point towards a hindered rotation about the B-N bond as a result of significant double bond character ( $\delta(^1\text{H}) = 2.64, 2.47$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 41.0, 39.7$ ). The proton resonance of the  $\text{BCH}_2$  fragment appears as one singlet at  $\delta(^1\text{H}) = 2.22$ .

In line with the proposed borate structure of  $\text{Li}[\mathbf{5}]$ , its  $^{11}\text{B}$  resonance possesses a chemical shift value of -0.8 ppm. Pyrazolyl resonances are observed at  $\delta(^1\text{H}) = 8.18, 7.45, 6.14$  and  $\delta(^{13}\text{C}) = 139.3, 135.8, 102.9$ . The integral ratio of the Ph, pz, and  $\text{CH}_2\text{SMe}$  signals in the proton spectrum of  $\text{Li}[\mathbf{5}]$  fits to a (methylthio)methyl-bis(pyrazol-1-yl)borate ion. All key NMR data of  $\text{K}[\mathbf{5}]$  are similar to those of  $\text{Li}[\mathbf{5}]$  and therefore do not merit a detailed discussion.

The NMR data of **7** closely resemble those of **2**, apart from the fact that the proton resonances of the aromatic ring now give a well-resolved AA'BB' pattern ( $\delta(^1\text{H}) = 7.94, 7.59$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 133.4, 132.8$ ) and that a  $\text{SiMe}_3$  signal appears at  $\delta(^1\text{H}) = 0.27$  /  $\delta(^{13}\text{C}) = -1.0$ . The successful replacement of  $\text{SiMe}_3$  by  $\text{BBr}_2$  in **8** is evident from the disappearance of the  $\text{SiMe}_3$  signals accompanied by a downfield shift of *p*-phenylene resonances due to the  $\pi$ -electron withdrawing nature of the dibromoboryl substituent ( $\delta(^1\text{H}) = 8.16, 7.74$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 137.5, 132.9$ ). Somewhat surprisingly, no  $^{11}\text{B}$  NMR signal was detectable for the  $\text{BBr}_2$  group in **8** ( $d_8$ -toluene; four-coordinated boron atom:  $\delta(^{11}\text{B}) = 2.2$ ). This problem is solved after amination, because **9** gives rise to two  $^{11}\text{B}$  NMR signals with an integral ratio of 1 : 1 and chemical shift values of 40.7 ppm and 33.1 ppm. Characteristically, the four methyl groups of the  $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$  fragment are all equivalent at room temperature ( $\delta(^1\text{H}) = 2.64, 12\text{H}$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 41.3$ ), whereas those of the  $\text{B}(\text{NMe}_2)(\text{CH}_2\text{SMe})$  moiety appear as two singlets with  $\delta(^1\text{H}) = 2.69$  (3H) /  $2.57$  (3H) and  $\delta(^{13}\text{C}) = 41.2$  /  $39.8$ . This well-known feature is usually attributed to resonance saturation and thus to a lower degree of N-B  $\pi$ -bonding in the  $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$  case.

For the heteroditopic scorpionates  $\text{Li}_2[\mathbf{10}]$  and  $\text{K}_2[\mathbf{10}]$  we note NMR spectra that are merely a superposition of the spectra of  $[\text{PhBpz}_3]^{-[47]}$  on one hand and  $[\mathbf{5}]^-$  on the other. Resonances for the *p*-phenylene bridge are observed at  $\delta(^1\text{H}) = 6.42\text{-}6.30$  ( $\text{Li}_2[\mathbf{10}]$ ) /  $7.02\text{-}6.89$  ( $\text{K}_2[\mathbf{10}]$ ) and at  $\delta(^{13}\text{C}) = 132.3, 131.1$  ( $\text{Li}_2[\mathbf{10}]$ ) /  $133.6, 133.0$  ( $\text{K}_2[\mathbf{10}]$ ).

The room temperature  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex **K[11]** are characterized by broad and ill-defined signals. Much sharper and interpretable resonances are, however, obtained when the sample is heated to  $+50\text{ }^\circ\text{C}$ . This clearly indicates motional broadening rather than paramagnetic  $\text{Cu}^{\text{II}}$  impurities to be responsible for the poor resolution of the room temperature spectra of **K[11]**. At  $+50\text{ }^\circ\text{C}$ , only one set of signals is observed for the pyrazolyl protons and all  $\text{BCH}_2$  protons have the same chemical shift value. These observations are not compatible with a static molecular structure, but rather point towards association/dissociation equilibria in solution. We note, however, that the NMR data of **K[11]** at elevated temperature are still decisively different from those of the free ligand **[5]**. Due to their paramagnetic nature, no interpretable NMR data of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes **12** and **13** were obtained. In the case of the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex **14**, the yield of single-crystalline material was very low so that the entire sample was consumed in the selection of an appropriate specimen for X-ray crystallography.

*X-ray Crystal Structure Analyses:* The compounds **2**, **3**,  $(\text{Li}[5])_2$ , **K[5]**, **7**,  $\text{K}_2[\mathbf{10}](\text{THF})_2$ ,  $(\text{K}[\mathbf{11}])_2$ , **12**, **13**, and **14** $(\text{THF})_2$  were characterized by X-ray crystallography. Key crystallographic data are compiled in tables 1-3 and table 1S (**3**, **7**; Supplementary Material).

Intermediate **2** crystallizes from pentane /  $\text{C}_6\text{H}_6$  with two crystallographically independent molecules in the asymmetric unit. One has  $C_1$  symmetry, the other possesses an inversion center. All key structural parameters of the two molecules are the same within the margins of experimental error. Thus, only the  $C_i$  symmetric structure will be discussed here (Figure 2).

--- Figure 2 here ---

As already deduced from its NMR spectra, compound **2** is indeed a 1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexane derivative. The six-membered heterocycle adopts a chair conformation in the solid state. Both bromide substituents occupy axial positions, whereas the sterically more demanding phenyl rings as well as the methyl groups are located at equatorial positions. The only other structurally characterized example of a 1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexane was reported by Nöth, who prepared the compound  $(\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2$  by thermolysis of the amine adduct  $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe})$ .<sup>[48]</sup> According to X-ray crystallography,  $(\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2$  also prefers a chair conformation with two equatorial methyl substituents in the crystal lattice. NMR spectroscopy, however, indicated the presence of two conformational isomers, *trans*-

(eq,eq) and *trans*-(ax,ax), in solution. The comparison of **2** with  $(\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2$  revealed two differences in their molecular structures: First, the B-S adduct bonds of **2** are significantly longer (2.000(5) Å vs. 1.951(2) Å) and second, the S-B-C and B-S-C bond angles are the same in **2** (S(3)-B(3)-C(3<sup>#</sup>) 105.5(3)°, B(3)-S(3)-C(3) 104.5(2)°) but deviate from each other by 5.8° in  $(\text{BH}_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2$  (108.1(1)°, 102.3(1)°). The B-S bond in **3** is elongated even further to a value of 2.029(3) Å, while the B-S bond in **7** is 1.972(10) Å long (cf. Supporting Information; Figures 1aS and 1bS).

The lithium scorpionate complex Li[**5**] crystallizes in the form of centrosymmetric dimers (Li[**5**])<sub>2</sub> (Figure 3).

--- Figure 3 here ---

Each Li<sup>+</sup> ion has a distorted tetrahedral ligand environment consisting of two pyrazolyl rings of one borate ligand together with one pyrazolyl ring and the (methylthio)methyl group of the other ligand. Two of the four pyrazolyl donors within the aggregate adopt bridging positions between Li<sup>+</sup> ions. The entire structure is strongly reminiscent of the molecular framework of the related dimer (Li[FcBpz<sub>3</sub>])<sub>2</sub>, apart from the fact that in the latter case ferrocenyl substituents (Fc) and pyrazolyl rings are occupying the positions of the phenyl and (methylthio)methyl groups, respectively.<sup>[28]</sup> Important bond lengths of (Li[**5**])<sub>2</sub> are Li(1)-S(1<sup>#</sup>) = 2.498(3) Å, Li(1)-N(12) = 1.960(4) Å, and Li(1)-N(22) = 2.115(4) Å / Li(1)-N(22<sup>#</sup>) = 2.160(4) Å. Comparable Li-S bond lengths have been reported for the dimeric compound (Li(TMEDA)[CH<sub>2</sub>SPh])<sub>2</sub> (six-membered ring; Li-S = 2.555(3) Å<sup>[49]</sup>), the polymeric aggregate (Li(THF)[CH<sub>2</sub>SMe])<sub>∞</sub> (ladder-like structure; Li-S = 2.531(5) Å<sup>[50]</sup>), and the infinite network of solvent-free (methylthio)methyl lithium (Li-S = 2.443(13) Å / 2.662(12) Å<sup>[43]</sup>). The phenomenon of considerably shorter Li-N bonds to the η<sup>1</sup>-coordinating pyrazolyl rings compared to bonds between Li<sup>+</sup> and μ-coordinating pyrazolyl donors has also been observed for (Li[FcBpz<sub>3</sub>])<sub>2</sub>.

The solid state structure of the K<sup>+</sup> complex K[**5**] is fundamentally different from that of the Li<sup>+</sup> complex (Li[**5**])<sub>2</sub>: First, K[**5**] is polymeric rather than dimeric in the crystal lattice (Figure 4). Second, the (methylthio)methyl chains are merely dangling side groups, not coordinated to

$K^+$  ions in **K[5]**. Third,  $\pi$ -interactions involving both the phenyl and pyrazolyl rings contribute to the coordinative saturation of the  $K^+$  centers.

--- Figure 4 here ---

A more detailed inspection of the bonding situation reveals that each  $K^+$  ion interacts with one scorpionate ligand via its two pyrazolyl nitrogen atoms ( $\sigma$ -mode;  $K(1)-N(12A) = 2.871(5) \text{ \AA}$ ,  $K(1)-N(22A) = 2.840(5) \text{ \AA}$ ) and the phenyl ring ( $\pi$ -mode; shortest contact:  $K(1)-C(31A) = 3.054(4) \text{ \AA}$ ). A second borate ion functions as a chelating ligand using the  $\pi$ -faces of both pyrazolyl rings for  $K^+$  coordination; the distances between the metal ion and the ring centroids amount to  $K(1)-COG(pzN(11)) = 3.000 \text{ \AA}$  and  $K(1)-COG(pzN(21)) = 2.971 \text{ \AA}$ .

The potassium salt of the heteroditopic scorpionate **K<sub>2</sub>[10]** crystallizes from THF together with three solvent molecules. Two of them coordinate the two  $K^+$  ions (**K<sub>2</sub>[10](THF)<sub>2</sub>**), the third THF molecule occupies space in the crystal lattice without acting as a ligand. Similar to **K[5]**, **K<sub>2</sub>[10](THF)<sub>2</sub>** establishes a polymeric structure in the solid state. A section of this polymer is shown in Figure 5.

--- Figure 5 here ---

Again similar to **K[5]**, the phenylene ring of **K<sub>2</sub>[10](THF)<sub>2</sub>** takes part in potassium coordination so that an inverse sandwich complex is created in which two  $K^+$  ions are bonded to the opposite sides of the same  $\pi$ -electron system ( $K(1)\cdots COG(Ar) = 2.988 \text{ \AA}$ ,  $K(2)\cdots COG(Ar) = 3.045 \text{ \AA}$ ;  $K(1)\cdots COG(Ar)\cdots K(2) = 164.6^\circ$ ). In addition to the phenylene ring and one THF ligand, potassium ion  $K(1)$  is coordinated to the pyrazolyl ring  $pzN(11)$  of the heteroscorpionate fragment and to  $pzN(31)$  of the homoscorpionate moiety ( $\sigma$ -modes;  $K(1)-N(12) = 2.856(5) \text{ \AA}$ ,  $K(1)-N(32) = 2.910(6) \text{ \AA}$ ).  $K(2)$  binds to  $pzN(51)$  ( $\sigma$ -mode;  $K(2)-N(52) = 3.389(5) \text{ \AA}$ ) and to the thioether chain ( $K(2)-S(1) = 3.363(2) \text{ \AA}$ ). The K-S interaction is remarkable, because (methylthio)methyl coordination does not occur in the monotopic derivative **K[5]**. Most interestingly, *trans*-chelation of the  $K^+$  ions involving both scorpionate fragments is preferred over *cis*-chelation by either the tris(pyrazol-1-yl)borate or the [(methylthio)methyl]borate ligand alone. The pyrazolyl rings  $pzN(21)$  and  $pzN(41)$  are not engaged in the coordination of  $K(1)$  or  $K(2)$  but bind to potassium ions of adjacent complexes

( $\sigma$ -modes). Additional short intermolecular contacts are established between these potassium ions and the  $\pi$ -faces of pzN(11) / pzN(51).

Compound K[**11**] contains two scorpionate ligands per Cu<sup>I</sup> ion. The monoanionic charge of the complex is balanced by a K<sup>+</sup> ion. Electrostatic attraction and the need for K<sup>+</sup> solvation lead to the formation of dimers (K[**11**])<sub>2</sub> in the solid state; two crystallographically independent, centrosymmetric dimers constitute the asymmetric unit of the crystal lattice. Since both dimers have similar bond lengths and angles, only one of them will be described here (Figure 6).

--- Figure 6 here ---

Each Cu<sup>I</sup> center is coordinated by two thioether and two pyrazolyl groups (pzN(11), pzN(41)) in a distorted tetrahedral fashion (smallest / largest bond angle: N(42)-Cu(1)-S(2) = 101.3(2)° / S(1)-Cu(1)-S(2) = 127.7(1)°). The two other pyrazolyl rings (pzN(21), pzN(51)) act as donors towards K(1) (K(1)-N(22) = 2.851(7) Å, K(1)-N(52) = 2.757(7) Å). The ligand sphere of K(1) is further completed by the  $\pi$ -faces of pzN(11) and pz(N41). Importantly, pzN(21) occupies a bridging position between K(1) and the symmetry-related ion K(1<sup>#</sup>) and thus links the two halves of the dimer together (K(1<sup>#</sup>)-N(22) = 2.821(7) Å). Copper ions surrounded by an [N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] ligand sphere as in (K[**11**])<sub>2</sub> occur naturally in so-called “blue copper proteins” that are functional in the reversible electron transfer: Cu<sup>I</sup> ⇌ Cu<sup>II</sup> + e<sup>-</sup>.<sup>[38, 51-53]</sup> Crystal structures of these proteins show a very irregular tetrahedral coordination with two sulfur atoms from methionine and cysteinate and two histidine nitrogen atoms.<sup>[54]</sup> Numerous Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes of mixed N- and S-donor ligands have been investigated as mimics of blue copper proteins to understand their intricate spectroscopical, electrochemical and structural features. We have selected representative examples with imine- and thioether-containing macrocyclic or thiosalen-type ligands for a structural comparison with (K[**11**])<sub>2</sub>. These compounds exhibit Cu-N bond lengths in the range from 1.95 Å to 2.05 Å and Cu-S bond lengths between 2.21 Å and 2.29 Å,<sup>[55, 56]</sup> which agree nicely with the corresponding bond lengths in (K[**11**])<sub>2</sub> (Cu(1)-N(12) = 2.054(7) Å, Cu(1)-N(42) = 2.058(7) Å, Cu(1)-S(1) = 2.251(2) Å, Cu(1)-S(2) = 2.267(2) Å).

The ligand : metal ratio of 2 : 1 present in the Cu<sup>I</sup> complex (K[**11**])<sub>2</sub> is retained in the Cu<sup>II</sup> complex **12** (Figure 7). However, we observe a distinctly different coordination pattern with four pyrazolyl donors and one (methylthio)methyl group spacedly disposed at the corners of a slightly distorted square pyramid (trigonality index  $\tau^{[57]} = 0.05$ ).

--- Figure 7 ---

Most importantly, the sulfur atom occupies the axial position. This feature makes compound **12** rather unique among the few structurally characterized [Cu<sup>II</sup>(sp<sup>2</sup>-N)<sub>4</sub>(SR<sub>2</sub>)]<sup>n+</sup> complexes, which are either square pyramidal, but have the sulfur atom in an equatorial position<sup>[58]</sup>, or adopt a trigonal bipyramidal conformation<sup>[58, 59]</sup> (again with the sulfur donor in an equatorial position). Thus, compound **12** fills a gap in the series of blue copper protein model systems, because an axially coordinated thioether donor in trigonal (bi)pyramidal active site geometries is suggested to confer highly positive Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup> redox potentials.<sup>[58, 60]</sup> As a specific example of blue copper proteins, we are considering the dimensions of the copper site in poplar Cu<sup>II</sup>-plastocyanin, which has the methionine sulfur atom located at a long but yet bonding distance of 2.82 Å to the Cu<sup>II</sup> ion.<sup>[54]</sup> This value compares nicely to the Cu(1)-S(1) bond length in complex **12** (2.805(3) Å). In contrast, a much shorter Cu-S bond (2.372(3) Å) is observed in the square-pyramidal ( $\tau = 0.26$ ) [Cu<sup>II</sup>(sp<sup>2</sup>-N)<sub>4</sub>(SR<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> complex [Cu(pmtpm)(2,9-dmp)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> featuring an *equatorial* thioether ligand (pmtpm = 2-pyridyl-*N*-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine; 2,9-dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline).<sup>[58]</sup> The pronounced difference in Cu-S bond lengths between **12** and [Cu(pmtpm)(2,9-dmp)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> is likely due to the Jahn-Teller distortion generally exhibited by five- and six-coordinated *d*<sup>9</sup>-complexes. With regard to the Cu-S distance, **12** is therefore better compared to the Cu<sup>II</sup> complex [Cu(L)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (L = 4,7-bis(3-aminopropyl)-1-thia-4,7-diazacyclononane) possessing four sp<sup>3</sup>-nitrogen atoms at the base of a square pyramid and a thioether moiety at the axial position. However, the bond length Cu-S = 2.561(1) Å of the latter compound<sup>[61]</sup> is still 0.244 Å shorter than in **12** which may be due to the short (methylthio)methyl tether of the scorpionate ligand that prevents a closer approach of the sulfur atom. This interpretation is supported by a view at the Cu-S vector in **12** which deviates by 10.7° from the normal to the least-squares plane (r.m.s. deviation 0.038 Å) through Cu(1) and its four N ligands. The four Cu-N bond lengths range from Cu(1)-N(42) = 1.980(7) Å to Cu(1)-N(12) = 2.009(7) Å and are thus in good agreement with the corresponding values in the related five-coordinate Cu<sup>II</sup>



complexes<sup>[58, 59]</sup>. The molecular structures of **K[11]** and **12** are distinctly different. Since these differences can easily be explained by applying basic rules for interactions between hard and soft Lewis acids and bases, it is interesting to note that Meyer et al. have published a Cu<sup>II</sup> complex in which the metal ion is surrounded by two pyrazolide-N- and two thioether-S-atoms in a distorted square-planar *cis*-[N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] coordination sphere.<sup>[62]</sup> On principle, it would be possible to establish a similar ligand environment also for [Cu<sup>II</sup>(**5**)<sub>2</sub>], simply by twisting the orthogonal planes S(1)/Cu(1)/N(12) and S(2)/Cu(1)/N(42) of (**K[11]**)<sub>2</sub> into a coplanar arrangement upon oxidation. However, the experimentally determined structure of **12** appears to be sufficiently more favorable than the alternative [N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] coordination to outweigh the high degree of ligand redistribution that is required for the transition from **K[11]** to **12**.

After treatment of the Cu<sup>I</sup> complex **K[11]** with dry air, two products, the mononuclear Cu<sup>II</sup> complex **12** and the tetranuclear Cu<sup>II</sup> species **13** (Figure 8) could be isolated.

--- Figure 8 here ---

The formation of **13** is remarkable because not only have pyrazolide ions been released, but the (methylthio)methyl group has been replaced by an oxygen atom in the course of the reaction. Given the fact that we have taken all precautions to exclude moisture from the reaction mixture, the introduction of the oxygen atom into the scorpionate ligand is most likely the result of a Cu<sup>I</sup>-mediated O<sub>2</sub> activation. This hypothesis is confirmed by the fact, that exposure of a toluene solution of the Cu<sup>II</sup> species **12** to air and moisture over a period of several weeks did not yield any indication for the formation of **13**. Again, we note that oxidative cleavage of the B-C-bond is reminiscent of the C-H activation achieved by the enzymes DβM and PHM. Once pyrazolylborates [PhBpz<sub>2</sub>(OH)]<sup>-</sup> or [PhBpz<sub>2</sub>(O)]<sup>2-</sup> have been formed, further degradation of these molecules with liberation of pyrazolide can easily occur because the three-coordinated boron atoms of the resulting fragments PhBpz(OH) / [PhBpz(O)]<sup>-</sup> are efficiently stabilized by O-B π donation.

Each half of the centrosymmetric molecule of **13** consists of one [PhBpz<sub>2</sub>(O)]<sup>2-</sup> ligand that symmetrically bridges two Cu<sup>II</sup> ions by its oxygen atom (Cu(1)-O(1) = 1.920(2) Å, Cu(2)-O(1) = 1.924(2) Å).<sup>[63]</sup> The pyrazolyl nitrogen atom N(12) binds to Cu(1); N(22), which is part of the second pyrazolyl ring, coordinates Cu(2) (Cu(1)-N(12) = Cu(2)-N(22) = 1.980(3) Å). In addition to O(1), Cu(1) and Cu(2) are connected by a pyrazolide ion with Cu(1)-N(31)

and Cu(2)-N(32) bond lengths of 1.965(2) Å and 1.982(3) Å, respectively. The square planar coordination sphere of each Cu<sup>II</sup> ion is completed by a second pyrazolide ligand that links the two halves of the tetranuclear aggregate (Cu(1)-N(41) = 1.976(2) Å, Cu(2<sup>#</sup>)-N(42) 1.973(2) Å). Somewhat surprisingly, **13** represents the only structurally characterized complex containing pyrazolide-bridged four-coordinated Cu<sup>II</sup> ions.<sup>[64]</sup>

Complex **14** crystallized from a mixture of ligand K<sub>2</sub>[**10**] and 3.3 equivalents of CuCl in THF with one THF ligand bonded to each K<sup>+</sup> ion (**14**(THF)<sub>2</sub>). The compound forms coordination polymers in the solid state; a view of the repeat unit, which possesses a C<sub>2</sub> axis running through Cu(1) and K(2), is provided in Figure 9.

--- Figure 9 here ---

In this intricate structure, the Cu<sup>I</sup> ion is placed between two scorpionates into a tetrahedral [N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] ligand environment. We observe the same key structural features as in the Cu<sup>I</sup> complex (K[**11**])<sub>2</sub> (Figure 6) of the monotopic scorpionate [**5**]<sup>-</sup> (mean values of the Cu-S bonds: 2.264(2) Å in (K[**11**])<sub>2</sub>, 2.361(2) Å in **14**(THF)<sub>2</sub>; mean values of the Cu-N bonds: 2.048(7) Å in (K[**11**])<sub>2</sub>, 2.023(7) Å in **14**(THF)<sub>2</sub>). The tris(pyrazol-1-yl)borate functionalities of the two ligands bind jointly to the potassium ion K(2) with bond lengths of 2.840(8) Å. Additional short contacts are established between K(2) and the sulfur atoms (K(2)-S(1) = 3.385(3) Å) as well as the phenylene rings (K(2)-COG(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) = 3.051 Å; COG = ring centroid). Two more potassium ions, K(1) and the symmetry-related K(1<sup>#</sup>), coordinate to the metallomacrocyclic core to maintain charge neutrality. K(1) binds to one THF molecule, one pyrazolyl ring of a heteroscorpionate fragment, one pyrazolyl ring of the corresponding homoscorpionate moiety, and to the phenylene spacer. Each repeat unit is connected to the neighboring unit via pz(N(41)) and pz(N(51)), which bind to K(1\*) (\*: -x+3/2, -y+3/2, -z+1) in a σ- and π-mode, respectively. Most interestingly, a striking similarity is obvious between the coordination spheres of K(1) / K(2) in the potassium salt K<sub>2</sub>[**10**](THF)<sub>2</sub> and in the Cu<sup>I</sup> complex **14**(THF)<sub>2</sub>.

*Electrochemical investigations:* Compounds K[**5**], K[**11**], and **12** were investigated by cyclic voltammetry (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [NBu<sub>4</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (0.05 M), vs. FcH/FcH<sup>+</sup>; see the Supplementary Material for cyclic voltammograms of K[**5**] and K[**11**]). The K<sup>+</sup> salt of the free ligand (K[**5**])

is electrochemically inactive in the potential range between 0.75 V and -1.75 V; in the more anodic regime, an irreversible oxidation process takes place.

Starting with a potential of -1.70 V and taking the sweep into the anodic regime up to a potential of 0.65 V, the cyclic voltammogram (CV) of the Cu<sup>I</sup> complex K[**11**] shows three irreversible redox events with peak potentials of  $E_{pa} \approx -0.71$  V, 0.27 V, and  $E_{pc} \approx -1.49$  V.

Cu<sup>II</sup> complex **12** reveals two irreversible redox events at  $E_{pa} \approx -0.79$  V and  $E_{pc} \approx -1.65$  V (Figure 10). In more oxidizing conditions, **12** undergoes a further irreversible transition that is also observed in the CV of K[**5**] and therefore attributed to a ligand-centered process.

--- Figure 10 here ---

The determination of peak potentials of K[**11**] is associated with error margins of about  $\pm 0.05$  V. Moreover,  $E_{pc}$  and  $E_{pa}$  of **12** were found to be somewhat concentration dependent. Given this background, we attribute the redox waves  $E_{pa} \approx -0.71$  V /  $E_{pc} \approx -1.49$  V (CV of the Cu<sup>I</sup> complex) and  $E_{pa} \approx -0.79$  V /  $E_{pc} \approx -1.65$  V (CV of the Cu<sup>II</sup> complex) to the same electron transfer reaction, which in both samples occurs between the species  $[\text{NBu}_4]^+[\mathbf{11}]^- \rightleftharpoons \mathbf{12}$ . The highly cathodic value of  $E_{pc}$  is likely due to the fact that the Cu<sup>II</sup> ion is coordinated by two negatively charged ligands. Moreover, provided that the molecular structure of **12** in solution resembles its solid state structure, a square-pyramidal [ $N_4S$ ] donor set is not well-suited to stabilize the Cu<sup>I</sup> state. It is therefore plausible that the initially created species undergoes ligand rearrangement to form a tetrahedral Cu<sup>I</sup> complex. As a consequence, the redox event becomes electrochemically irreversible. The associated return peak corresponds to the transformation of the tetrahedral Cu<sup>I</sup> complex into the corresponding Cu<sup>II</sup> compound that subsequently relaxes to the original structure.

The electrochemical properties of our complex stand in stark contrast to a related system in which the copper ion is surrounded by two chelating 1-methyl-2-((methylthio)methyl)-1*H*-benzimidazole (mmb) ligands.  $[\text{Cu}(\text{mmb})_2][\text{BF}_4]$  undergoes an electrochemically *reversible* oxidation at 0.31 V vs. FcH/FcH<sup>+</sup>.<sup>[65]</sup> In accordance with that is the apparent similarity between the molecular structures of  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})_2]^+$  and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mmb})_2(\eta^1\text{-OCIO}_3)]^+$  as it has been confirmed by X-ray crystallography for the solid state and by DFT calculations for the gas phase.<sup>[65]</sup>

The redox event at  $E_{pa} \approx 0.27$  V in the voltammogram of K[**11**] was not detected in the CV of **12**. We suggest as an explanation that a cation exchange equilibrium leads to the coexistence of K[**11**] and  $[\text{NBu}_4]^+[\text{11}]^-$  and that these two species have different oxidation potentials, i.e., 0.27 V and -0.71 V, respectively. The more anodic redox potential of K[**11**] with respect to  $[\text{NBu}_4]^+[\text{11}]^-$  can then be rationalized by assuming that the former exists as contact ion pairs in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution, whereas less tightly associated ions are present in solutions of the latter.

*Quantum chemical calculations:* Density functional theory (DFT) at the BP86/TZVP level including the COSMO continuum model (solvent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) was employed in order to scrutinize the hypothesis that a transition from the contact ion pair K[**11**] to the largely solvent separated system  $[\text{NBu}_4]^+[\text{11}]^-$  can indeed cause a shift in the corresponding  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  redox potential of almost 1 V. Furthermore, we provide a theoretical assessment of the surprisingly cathodic potential required for the reduction of **12**. Details of the theoretical strategies are given in the section Experimental and Computational Methods below.

Since one cannot necessarily expect the solid-state structures of  $[\text{11}]^-$  and **12** to prevail in solution, we also considered a selected number of reasonable structural isomers.  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ions are known to possess a high affinity both to nitrogen- and to sulfur-donor ligands.<sup>[66]</sup> We have therefore included the three tetrahedral species  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_4]^{\text{tet}}]^-$ ,  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_3\text{S}]^{\text{tet}}]^-$ , and  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}]^-$  into our DFT study (Figure 11).  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions, in turn, have a significantly greater tendency to bind to amine than to thioether ligands.<sup>[66]</sup> Our calculations on the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex **12** were therefore restricted to the two most plausible isomers, the square-pyramidal structure  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4\text{S}]^{\text{spy}}$  (cf. X-ray crystal structure analysis) and its square-planar congener  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{spl}}$  (Figure 11). Calculated relative energies ( $\Delta E$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) with respect to the most stable isomer are compiled in Figure 11.

--- Figure 11 here ---

First we note a pleasing agreement between the experimentally determined bond lengths and angles of K[**11**] and **12** with the corresponding calculated values for  $\text{K}[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}]$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4\text{S}]^{\text{spy}}$ , respectively (cf. Supplementary Material).

The Cu<sup>I</sup> complex [Cu<sup>I</sup>[N<sub>4</sub>]<sup>tet</sup>]<sup>-</sup> represents the most stable structure of all three anionic isomers. The [Cu<sup>I</sup>[N<sub>3</sub>S]<sup>tet</sup>]<sup>-</sup> isomer is slightly less stable ( $\Delta E = 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Replacement of a second pyrazolyl ligand by a (methylthio)methyl group leads to a further increase in energy by  $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  ([Cu<sup>I</sup>[N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>tet</sup>]<sup>-</sup>), even though one might have anticipated the Cu<sup>I</sup> ion to bind preferably to the softer (methylthio)methyl donors. At this point we note, however, that energy differences obtained here might fall within the typical error margins of the method employed,<sup>[67]</sup> and we refrain to provide any definite statement with regard to the most stable coordination isomer of the free anion. We rather tend to see these results as an indication for the presence of a set of flexible isomers of [11]<sup>-</sup> in solution, which is in accord with the NMR spectroscopic results on K[11] (see above). In the crystal lattice, we observed the seemingly least stable [Cu<sup>I</sup>[N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>tet</sup>]<sup>-</sup> coordination mode for the complex anion of K[11]. A closer inspection of the solid state structure suggests, however, a counterion effect as the likely explanation, because the K<sup>+</sup> cation in crystalline K[11] is  $\pi$ -coordinated to two pyrazolyl rings,<sup>[30, 31, 47, 68]</sup> one from each scorpionate ligand. Such a type of molecular pocket is only available in the [Cu<sup>I</sup>[N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>tet</sup>]<sup>-</sup> polyhedron but in none of the others. The [N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>] ligand environment therefore appears to be stabilized through  $\pi$ -coordination of the potassium counter ion (the structure of this contact ion pair was indeed shown to correspond to a minimum on the potential energy surface). It should be emphasized that  $\pi$ -interactions between K<sup>+</sup> and [11]<sup>-</sup> may also be relevant in the liquid phase as they can lead to different distributions of coordination polyhedra in solutions of K[11] as compared to samples of [11]<sup>-</sup> generated by reduction of Cu<sup>II</sup>-complex 12 under the conditions of a CV experiment (i.e. in solutions containing non-coordinating [NBu<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-salts as supporting electrolytes).

The crystal structure of 12 reveals a square-pyramidal (spy) complex with a long axial Cu-S bond of 2.805(3) Å suggesting a weakly coordinated (methylthio)methyl ligand. A very similar five-coordinated structure was found to be a minimum on the potential energy surface of 12 by reoptimization of the crystallographically determined structural parameters (Cu<sup>II</sup>[N<sub>4</sub>S]<sup>spy</sup>; Figure 11). Avoiding of the Cu-S contact by turning the CH<sub>2</sub>SMe arm by 90° about the B-C bond and subsequent reoptimization of the structure results in an energy increase of merely  $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  for the resulting square-planar (spl) species Cu<sup>II</sup>[N<sub>4</sub>]<sup>sp1</sup>. All in all, our calculations lead to the conclusion that the tetrahedral Cu<sup>I</sup> complex [Cu<sup>I</sup>[N<sub>4</sub>]<sup>tet</sup>]<sup>-</sup> and the square-planar Cu<sup>II</sup> complex Cu<sup>II</sup>[N<sub>4</sub>]<sup>sp1</sup> should be among the most abundant isomers in solutions of [11]<sup>-</sup> and 12, respectively. With respect to the interconversion of both species

under electrochemical conditions it is important to note that  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_4]^{\text{tet}}]^-$  cannot simply rearrange into  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$  by counterrotation of the two N-Cu-N planes. This reorganization is blocked by the pyrazolyl protons in the 3-positions of the scorpionate ligands. Indeed, we located a second minimum resulting from geometry optimization commencing at the tetrahedral  $\text{Cu}^{\text{I}}$  coordination environment, from which the ligands arrange as closely as possible into the square planar geometry after oxidation to the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  state. The resulting distorted square planar (dsp1) isomer  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  is less stable than  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$  by 3.1 kcal mol<sup>-1</sup>.

With this picture at hand, we can now turn to the electron transitions and structural rearrangements taking place during the cyclic voltammetric measurements on K[**11**] and **12**. An important aspect of most microscopic theories of electron transfer is the assumption that the reactants and products share a common nuclear configuration at the moment of the actual act of oxidation or reduction.<sup>[69]</sup> We thus see the experimental peak potentials arising as a consequence of vertical oxidation or reduction events. Accordingly, we simulate these processes by computing the vertical ionization potentials (IE) or electron affinities of the respective species. We relate the computed potentials to that obtained for the ferrocene/ferrocenium ( $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ) redox couple (computed:  $\text{IE}_{\text{FcH}} = 119.0$  kcal mol<sup>-1</sup>), which serves as internal standard also in our CV measurements. Computed energy differences (obtained in kcal mol<sup>-1</sup>) were converted into electrochemical potentials by division by the Faraday constant  $F$  (403305.5 C/cal).

The cyclic voltammogram of K[**11**] is considered first (Scheme 4). In the initial step, vertical ionization of  $\text{K}[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}]$  takes place, leading to the isostructural  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex  $\{\text{K}[\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}]\}^+$ . This process is computed to require an electrode potential of 0.31 V, which compares well with the experimental peak potential of  $E_{\text{pa}} = 0.27$  V.

--- Scheme 4 here ---

After the electron transfer, the  $\text{K}^+$  ion dissociates from the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex and the ligand sphere of  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}$  reorganizes to give the distorted square-planar (dsp1) isomer  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$ . Subsequent vertical reduction of  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  yields the corresponding  $\text{Cu}^{\text{I}}$  complex  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}]^-$ . The calculated potential required for this transition amounts to -1.54 V, in good

agreement with the experimental peak potential of  $E_{pc} = -1.49$  V taken from the CV of K[**11**]. In contrast, vertical reduction of the *undistorted* isomer  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$  would correspond to a highly cathodic potential value of  $-2.23$  V, a clear indication that the *distorted* square planar  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex is responsible for the redox wave at  $E_{pc} = -1.49$  V in the cyclic voltammogram of K[**11**] (cf. the concept of the “entatic state” of enzyme active sites<sup>[70]</sup>).  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}]^-$  rearranges to the more stable tetrahedral structure  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_4]^{\text{tet}}]^-$ . Oxidation of this free anion to the neutral complex  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{tet}}$  takes place at a substantially more negative potential ( $-0.73$  V) than the oxidation of the contact ion pair K[**11**] ( $0.31$  V). The value of  $-0.73$  V compares well with the experimentally determined peak potential  $E_{pa} = -0.71$  V for K[**11**]. Oxidation of  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}]^-$  to  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}$  is computed to occur at  $-0.32$  V, which is in contrast to the experimental finding and therefore again suggests that  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_4]^{\text{tet}}]^-$  is indeed the most stable coordination geometry for the free ion, while the solid state conformation  $[\text{Cu}^{\text{I}}[\text{N}_2\text{S}_2]^{\text{tet}}]^-$  is obviously negligible in solution.

As expected and outlined above, the two redox transitions visible in the CV of the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complex **12** are also observed in the CV of K[**11**], which indicates that in both cases the same species are involved in the electron transfer processes. Following our quantum chemical interpretation, this points to the predominance of the distorted square-planar configuration  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  in both experiments. Yet, in the case of **12**, this is somewhat counterintuitive considering the fact that we have prepared the sample by dissolving single crystals evidently containing the *undistorted* square-planar isomer  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$ . For this species, however, a redox potential of  $-2.23$  V results from our DFT calculations, as opposed to a value of  $-1.54$  V for  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  and in disagreement with the experimental redox potentials of  $-1.49$  V and  $-1.65$  V for K[**11**] and **12**, respectively.

At first sight, one could plainly see this as a large error in the DFT description of the intricate electronic processes behind CV measurements. Notwithstanding all appropriate skepticism as to the uncritical use of DFT for chemical problems involving transition metal complexes,<sup>[71]</sup> we did not find any hint for a source of error in the quantum chemical results. And indeed, given the overall good performance of the DFT description of CV data above, this would appear as an unexpected failure of DFT for an otherwise innocuous species that largely resembles all other isomers studied here. Also, we have previously established the level of DFT employed here as a very robust means to predict trends in the electrochemical properties

of a homologous series of transition metal complexes.<sup>[72]</sup> Rather than plainly assuming a fundamental DFT error, we suggest the following chemical scenario as an alternative explanation: Assuming a fast equilibrium between the *distorted* and the *undistorted* isomers  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$  any amount of  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  present will give rise to a reduction wave at about -1.5 V in the course of the CV scan. Simultaneously, the  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{dsp1}}$  consumed in this process will be replenished from the reservoir of the undistorted isomer  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$ . Provided that the scan rate is slow on the time scale of the equilibrium, no undistorted  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{N}_4]^{\text{sp1}}$  will be left to yield a signal at the predicted redox potential of -2.23 V.

## Conclusion:

Straightforward protocols have been elaborated for preparing the [ $\text{N}_2\text{S}$ ] scorpionate ligand  $[\text{PhBpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  (**[5]**) and the *heteroditopic* poly(pyrazol-1-yl)borate  $p\text{-}[\text{pz}_3\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-Bpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  (**[10]**<sup>2-</sup>). In our hands, the key to success was the use of TMEDA-free  $\text{LiCH}_2\text{SMe}$  for the introduction of the sulfur donor group. With regard to the synthesis of **[10]**<sup>2-</sup> it was important to recognize that the intermediate [(methylthio)methyl]borane  $p\text{-Me}_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-B}(\text{Br})(\text{CH}_2\text{SMe})$  forms dimeric B-S adducts in solution. As a result, the sulfur atom is protected from further electrophilic attack so that  $\text{BBr}_3$  can be employed in a subsequent silicon-boron exchange step leading to the unsymmetric building block  $p\text{-Br}_2\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-B}(\text{Br})(\text{CH}_2\text{SMe})$ .

(Hetero)ditopic ligands are important for the preparation of (hetero)dinuclear complexes in which an interaction between the two metal sites brings about chemical and/or physical properties not exhibited by the mononuclear constituents alone. The discorpionate **[10]**<sup>2-</sup> is designed to mimic the two ligation sites of the copper enzymes peptidylglycine  $\alpha$ -hydroxylating monooxygenase and dopamine  $\beta$ -monooxygenase in which the cooperative action of one  $[\text{his}_3\text{Cu}]$  and one  $[\text{his}_2(\text{met})\text{Cu}]$  fragment leads to oxidative C-H activation (his = histidine; met = methionine). In a systematic study, we first investigated the coordination properties of the monotopic tripod **[5]** toward  $\text{Cu}^{\text{I}}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions and isolated 2:1 complexes  $\text{K}[\text{Cu}^{\text{I}}(\mathbf{5})_2]$  (**K[11]**) and  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mathbf{5})_2]$  (**12**). The solid state structure of **K[11]** revealed a tetrahedral [ $\text{N}_2\text{S}_2$ ] coordination environment for the  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ion, whereas the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ion of **12** possesses a square-pyramidal [ $\text{N}_4\text{S}$ ] ligand sphere. In the cyclic voltammograms of **K[11]** and **12**, the  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$  transition is irreversible, most likely because electron transfer is accompanied by extensive ligand reorganization. The quantum chemical assessment of the redox processes



provided detailed insights into the underlying elementary processes and the nature of the dominant species involved.

After K[**11**] had been treated with dry air, Cu<sup>II</sup> complex **12** was isolated as the main product together with smaller amounts of a decomposition product indicating oxidative B-C activation. So far, we have no evidence for sulfur oxidation.

Addition of excess CuCl to K<sub>2</sub>[**10**] led to the formation of a compound K<sub>3</sub>[Cu(**10**)<sub>2</sub>] (**14**), which again contains two ligand molecules per Cu<sup>I</sup> center. The Cu<sup>I</sup> ion binds to both heteroscorpionate moieties and thereby establishes a coordination environment similar to that of the Cu<sup>I</sup> ion in K[**11**].

Using the same synthetic approach as for [**5**]<sup>-</sup> and [**10**]<sup>2-</sup>, an attractive goal for future ligand development lies in the preparation of more sterically demanding derivatives that are able to form well-defined complexes featuring only *one* scorpionate unit per copper ion. Such complexes are not only expected to show an increased affinity toward elemental oxygen but also to kinetically stabilize the primary intermediates of the O<sub>2</sub>-activation sequence so that they can be unambiguously identified.<sup>[73-77]</sup>

**Supporting Information Available:** X-ray crystallographic files (CIF) of **2**, **3**, (Li[**5**])<sub>2</sub>, K[**5**], **7**, K<sub>2</sub>[**10**](THF)<sub>2</sub>, (K[**11**])<sub>2</sub>, **12**, **13**, and **14**(THF)<sub>2</sub>; crystallographic characterization of **3** and **7**; cyclic voltammograms of K[**5**] and K[**11**]; comparison of calculated structures with X-ray data; atomic coordinates and total energies of all optimized structures.

## Experimental and Computational Methods

### General Considerations

**General Remarks:** All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk tube techniques. Reaction solvents were freshly distilled under argon from Na/Pb alloy (pentane, hexane) and Na/benzophenone (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, toluene, Et<sub>2</sub>O, THF) prior to use; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was distilled under nitrogen from Na/benzophenone and stored in a Schlenk flask. NMR: Bruker AM 250, Avance 300, and Avance 400. Chemical shifts are referenced to residual solvent signals (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) or external BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}). Abbreviations: s = singlet, d = doublet, tr = triplet, vtr = virtual triplet, m = multiplet, br = broad, n. o. = signal not observed, Ph = phenyl, Ar = *p*-phenylene, pz = pyrazolyl ring of a bis(pyrazol-1-yl)borate unit, pz' = pyrazolyl ring of a tris(pyrazol-1-yl)borate unit. BBr<sub>3</sub> was stored over mercury under a nitrogen atmosphere. SMe<sub>2</sub> and BBr<sub>3</sub> are commercially available. PhBBr<sub>2</sub><sup>[42, 45]</sup>, *p*-Me<sub>3</sub>Si-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-BBr<sub>2</sub><sup>[44, 45]</sup>, and LiCH<sub>2</sub>SMe<sup>[43]</sup> were synthesized following literature procedures.

**Caution!** SMe<sub>2</sub> is a flammable liquid of pungent odor; donor-free LiCH<sub>2</sub>SMe violently explodes upon exposition to air or upon thermolysis under an argon atmosphere.<sup>[43]</sup>

**Synthesis of 2:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (30 mL) was added to neat LiCH<sub>2</sub>SMe (0.48 g; 7.05 mmol) and the resulting suspension cooled to 6 °C. A solution of PhBBr<sub>2</sub> (1.75 g; 7.05 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (8 mL) was added dropwise with stirring over a period of 45 min. The reaction mixture was allowed to warm to r. t. and stirred for 12 h. The resulting colorless suspension was filtered and the filtrate evaporated to dryness *in vacuo*. Recrystallization by slow diffusion of pentane into a solution of the crude product in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gave colorless crystals of **2**. Yield: 1.36 g (2.97 mmol, 84 %). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz): δ 7.89 (d, 4H, PhH-*o*), 7.29 (vt, 4H, PhH-*m*), 7.19 (t, 2H, PhH-*p*), 2.64, 2.08 (2 × d, 2 × 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.7 Hz, BCH<sub>2</sub>), 1.36 (s, 6H, SMe). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz): δ 133.3 (PhC-*o*), 128.3 (PhC-*p*), 128.3 (PhC-*m*), 34.9 (br, BCH<sub>2</sub>), 20.3 (SMe), n. o. (PhC-*i*). <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz): δ 2.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 250 Hz). Anal. Calcd for C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> [457.88]: C, 42.14; H, 4.48. Found: C, 41.97; H, 4.40.

**Synthesis of 3:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (25 mL) was added to neat LiCH<sub>2</sub>SMe (0.57 g; 8.37 mmol) and the resulting suspension cooled to 6 °C. A solution of PhBBr<sub>2</sub> (1.04 g; 4.20 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (15 mL) was added dropwise with stirring over a period of 40 min. The reaction mixture was allowed to warm to r. t. and stirred for 12 h. The resulting colorless suspension was filtered and the filtrate concentrated *in vacuo* until a colorless microcrystalline precipitate formed.

Pentane (40 mL) was added, the insoluble product was collected on a frit and dried *in vacuo*. The crude product was not analytically pure, but its purity was sufficiently high for further transformation into  $[\text{PhBpz}(\text{CH}_2\text{SMe})_2]^{-[18]}$ . Yield of the crude material: approx. 65 %; single crystals of **3** formed from an NMR sample ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) at r.t.. Yield of single crystalline material: 0.08 g (0.19 mmol, 9 %). To facilitate its NMR-spectroscopic characterization, **3** was transformed into the pyridine adduct  $\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_2\text{-py}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  8.50 (d, 2H, pyH-*o*), 7.51 (d, 2H, PhH-*o*), 7.37 (vt, 2H, PhH-*m*), 7.25 (t, 1H, PhH-*p*), 6.70-6.63 (m, 1H, pyH-*p*), 6.35 (vt, 2H, pyH-*m*), 2.55, 2.44 (2  $\times$  d, 2  $\times$  2H,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz,  $\text{BCH}_2$ ), 2.02 (s, 6H, SMe).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  146.9 (pyC-*o*), 139.4 (pyC-*p*), 133.0 (PhC-*o*), 127.7 (PhC-*m*), 126.0 (PhC-*p*), 124.3 (pyC-*m*), 33.7 (br,  $\text{BCH}_2$ ), 19.9 (SMe), n. o. (PhC-*i*).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  0.0 ( $h_{1/2} = 160$  Hz).

**Synthesis of 4: 2** (0.34 g; 0.74 mmol) was dissolved in  $\text{C}_6\text{H}_6$  (20 mL) and the solution cooled to 6 °C. Neat  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  (0.25 mL; 0.19 g; 1.62 mmol) was added *via* syringe, the resulting colorless suspension was allowed to warm to r. t. and stirred for 12 h. All volatiles were removed *in vacuo* leaving behind the product as a colorless waxy solid. Yield: 0.24 g (1.23 mmol, 83 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400.1 MHz):  $\delta$  7.52 (d, 2H, PhH-*o*), 7.28 (vt, 2H, PhH-*m*), 7.20 (t, 1H, PhH-*p*), 2.64, 2.47 (2  $\times$  s, 2  $\times$  3H, NMe), 2.22 (s, 2H,  $\text{BCH}_2$ ), 1.88 (s, 3H, SMe).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100.6 MHz):  $\delta$  132.0 (PhC-*o*), 127.9, 127.9 (PhC-*m,p*), 41.0, 39.7 (NMe), 24.4 (br,  $\text{BCH}_2$ ), 19.1 (SMe), n. o. (PhC-*i*).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 128.4 MHz):  $\delta$  40.6 ( $h_{1/2} = 150$  Hz).

**Synthesis of Li[5]: 4** (0.58 g; 3.02 mmol) was dissolved in toluene (20 mL). To the stirred solution was added a solid mixture of Hpz (0.21 g; 3.08 mmol) and Lipz (0.22 g; 2.95 mmol). The resulting suspension was heated to reflux for 12 h. Evaporation of the pale yellow solution *in vacuo* yielded a colorless solid foam. Recrystallization by gas diffusion of pentane into a toluene solution of the crude product yielded colorless crystals of  $(\text{Li}[\mathbf{5}])_2$ . Yield: 0.79 g (2.71 mmol, 92 %).  $^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 250.1 MHz):  $\delta$  8.18, 7.45 (2  $\times$  d, 2  $\times$  2H, pzH-3,5), 6.93-6.84, 6.47-6.37 (2  $\times$  m, 3H, 2H, PhH), 6.14 (vt, 2H, pzH-4), 2.30 (s, 2H,  $\text{BCH}_2$ ), 2.06 (s, 3H, SMe).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 62.9 MHz):  $\delta$  139.3, 135.8 (pzC-3,5), 132.2, 126.9 (PhC), 125.1 (PhC-*p*), 102.9 (pzC-4), 33.6 (br,  $\text{BCH}_2$ ), 20.1 (SMe), n. o. (PhC-*i*).  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $d_8$ -THF, 80.3 MHz):  $\delta$  -0.8 ( $h_{1/2} = 125$  Hz). Anal. Calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BLiN}_4\text{S}$  [290.12]  $\times$  0.25  $\text{C}_7\text{H}_8$  [92.14]: C, 60.41; H, 5.79; N, 17.89. Found: C, 59.85; H, 6.42; N, 17.19.

**Synthesis of K[5]:** **4** (0.14 g; 0.72 mmol) was dissolved in toluene (6 mL). To the stirred solution was added a solid mixture of Hpz (0.05 g; 0.73 mmol) and Kpz (0.08 g; 0.75 mmol). The resulting suspension was heated to reflux for 3 h, cooled to r. t. and stirred for 12 h. The product was isolated by filtration as a colorless microcrystalline solid. Colorless single crystals of K[5] were obtained by slow diffusion of Et<sub>2</sub>O into its THF solution. Yield: 0.20 g (0.62 mmol, 86 %). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 300.0 MHz):  $\delta$  7.87, 7.26 (2  $\times$  d, 2  $\times$  2H, pzH-3,5), 7.04-6.92, 6.90-6.84 (2  $\times$  m, 3H, 2H, PhH), 5.99 (vt, 2H, pzH-4), 2.40 (s, 2H, BCH<sub>2</sub>), 1.94 (s, 3H, SMe). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz):  $\delta$  138.3 (pzC-3 or 5), 134.1 (PhC), 133.7 (pzC-3 or 5), 126.7 (PhC), 125.1 (PhC-*p*), 102.6 (pzC-4), 33.8 (br, BCH<sub>2</sub>), 20.1 (SMe), n. o. (PhC-*i*). <sup>11</sup>B-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 96.3 MHz):  $\delta$  -1.0 ( $h_{1/2}$  = 110 Hz). Anal. Calcd for C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>BKN<sub>4</sub>S [322.28]  $\times$  0.5 H<sub>2</sub>O [18.01]: C, 50.75; H, 5.17; N, 16.90. Found: C, 50.77; H, 4.99; N, 16.57.

**Synthesis of 6:** *p*-Me<sub>3</sub>Si-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>3</sub> (0.99 g; 4.45 mmol) was dissolved in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (10 mL). Neat BBr<sub>3</sub> (1.11 g; 4.43 mmol) was added *via* syringe and the pale yellow solution stirred for 18 h. All volatiles were removed *in vacuo* leaving behind the product as a yellow oil. Yield: 1.41 g (4.40 mmol, 99 %). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz):  $\delta$  8.10, 7.34 (2  $\times$  d, 2  $\times$  2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, ArH), 0.14 (s, 9H, SiMe). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  150.1 (CSi), 136.8, 133.3 (ArC), -1.6 (SiMe), n. o. (CB). <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz):  $\delta$  57.5 ( $h_{1/2}$  = 285 Hz).

**Synthesis of 7:** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (15 mL) was added to solvent-free LiCH<sub>2</sub>SMe (0.52 g; 7.64 mmol) and the resulting suspension cooled to 6 °C. A solution of **6** (2.53 g; 7.91 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (10 mL) was added dropwise with stirring over a period of 30 min. The reaction mixture was allowed to warm to r. t. and stirred for 12 h. The resulting pearl white suspension was filtered and the filtrate evaporated to dryness *in vacuo* leaving behind the product as a colorless white solid. Yield: 1.83 g (3.04 mmol, 80 %). Single crystals were grown by gas-phase diffusion of hexane into a benzene solution of **7**. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400.1 MHz):  $\delta$  7.94, 7.59 (2  $\times$  d, 2  $\times$  4H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, ArH), 2.73, 2.18 (2  $\times$  d, 2  $\times$  2H, <sup>2</sup>*J*<sub>HH</sub> = 12.7 Hz, BCH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 6H, SMe), 0.27 (s, 18H, SiMe). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100.6 MHz):  $\delta$  140.0 (CSi), 133.4, 132.8 (ArC), 20.4 (SMe), -1.0 (SiMe), n. o. (CB, BCH<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz):  $\delta$  3.0 ( $h_{1/2}$  = 585 Hz).

**Synthesis of 8:** **7** (2.10 g; 3.49 mmol) was dissolved in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (50 mL). Neat BBr<sub>3</sub> (1.75 g; 6.98 mmol) was added *via* syringe and the colorless solution stirred for 18 h, whereupon a colorless precipitate formed which was collected on a frit. The crude product was washed with C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (10 mL) and dried *in vacuo*. Yield: 1.33 g (1.67 mmol, 48 %). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-

toluene, 400.1 MHz):  $\delta$  8.16, 7.74 (2  $\times$  d, 2  $\times$  4H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, ArH), 2.52, 1.97 (2  $\times$  d, 2  $\times$  2H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.5$  Hz, BCH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 6H, SMe).  $^{13}\text{C-NMR}$  (*d*<sub>8</sub>-toluene, 100.6 MHz):  $\delta$  137.5, 132.9 (ArC), 34 (very br, BCH<sub>2</sub>), 20.3 (SMe), n. o. (2  $\times$  CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  (*d*<sub>8</sub>-toluene, 128.4 MHz):  $\delta$  2.2 (B(Br)(CH<sub>2</sub>SMe)), n. o. (BBr<sub>2</sub>).

**Synthesis of **9: 8**** (1.15 g; 1.44 mmol) was suspended in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (40 mL). Neat Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub> (1.04 g; 8.87 mmol) was added *via* syringe and the resulting pale pink solution stirred for 12 h. All volatiles were removed *in vacuo* to give the product as a pale yellow oil. Yield: 0.81 g (2.78 mmol, 97 %).  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.1 MHz):  $\delta$  7.68-7.56 (m, 4H, ArH), 2.69 (s, 3H, B(NMe<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>SMe)), 2.64 (s, 12H, B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2.57 (s, 3H, B(NMe<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>SMe)), 2.29 (s, 2H, BCH<sub>2</sub>), 1.90 (s, 3H, SMe).  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 62.9 MHz):  $\delta$  133.2, 131.5 (ArC), 41.3 (B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 41.2, 39.8 (B(NMe<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>SMe)), 19.2 (SMe), n. o. (2  $\times$  CB, BCH<sub>2</sub>).  $^{11}\text{B-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 128.4 MHz):  $\delta$  40.7 (1B,  $h_{1/2} = 270$  Hz, B(NMe<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>SMe)), 33.1 (1B,  $h_{1/2} = 190$  Hz, B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

**Synthesis of Li<sub>2</sub>[**10**]: **9**** (0.56 g; 1.92 mmol) was dissolved in toluene (30 mL). To the stirred solution was added a solid mixture of Hpz (0.39 g; 5.73 mmol) and Lipz (0.28 g; 3.80 mmol). The resulting suspension was heated to reflux for 11 h, cooled to r. t. and stirred for 1 h. The product was isolated by filtration as a pale cream-colored microcrystalline solid. Yield: 0.84 g (1.65 mmol, 86 %).  $^1\text{H-NMR}$  (*d*<sub>8</sub>-THF, 400.1 MHz):  $\delta$  8.00 (d, 2H, pzH-3 or 5), 7.44 (d, 3H, pzH'-3 or 5), 7.42 (d, 2H, pzH-3 or 5), 7.00 (d, 3H, pzH'-3 or 5), 6.42-6.30 (m, 4H, ArH), 6.07 (vt, 2H, pzH-4), 5.99 (vt, 3H, pzH'-4), 2.26 (s, 2H, BCH<sub>2</sub>), 2.03 (s, 3H, SMe).  $^{13}\text{C-NMR}$  (*d*<sub>8</sub>-THF, 100.6 MHz):  $\delta$  139.7 (pzC'-3 or 5), 139.1 (pzC-3 or 5), 136.2 (pzC'-3 or 5), 135.7 (pzC-3 or 5), 132.3, 131.1 (ArC), 103.0 (pzC'-4), 102.6 (pzC-4), 34 (br, BCH<sub>2</sub>), 20.0 (SMe), n. o. (2  $\times$  CB).  $^{11}\text{B-NMR}$  (*d*<sub>8</sub>-THF, 128.4 MHz):  $\delta$  4.1 ( $h_{1/2} = 400$  Hz), 1.6 ( $h_{1/2} = 280$  Hz). Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>10</sub>S [508.07]  $\times$  0.5 H<sub>2</sub>O [18.02]: C, 53.42; H, 4.87; N, 27.08. Found: C, 53.32; H, 4.98; N, 27.32.

**Synthesis of K<sub>2</sub>[**10**]: **9**** (0.81 g; 2.78 mmol) was dissolved in toluene (40 mL). To the stirred solution was added a solid mixture of Hpz (0.60 g; 8.81 mmol) and Kpz (0.59 g; 5.56 mmol). The resulting suspension was heated to reflux for 24 h. The product was isolated by filtration as a colorless microcrystalline solid. Colorless single crystals of K<sub>2</sub>[**10**](THF)<sub>2</sub> were obtained by slow evaporation of a THF solution. Yield: 1.45 g (2.53 mmol, 91 %).  $^1\text{H-NMR}$  (*d*<sub>8</sub>-THF, 300.0 MHz):  $\delta$  7.57 (d, 2H, pzH-3 or 5), 7.38 (d, 3H, pzH'-3 or 5), 7.23 (d, 2H, pzH-3 or 5),

7.16 (d, 3H, pzH'-3 or 5), 7.02-6.89 (m, 4H, ArH), 6.01 (m, 3H, pzH'-4), 5.96 (m, 2H, pzH-4), 2.50 (s, 2H, BCH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 3H, SMe). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz):  $\delta$  139.5 (pzC'-3 or 5), 138.3 (pzC-3 or 5), 134.8 (pzC'-3 or 5), 133.6 (ArC), 133.0 (pzC-3 or 5; ArC), 103.3 (pzC'-4), 102.7 (pzC-4), 33 (very br, BCH<sub>2</sub>), 19.9 (SMe), n. o. (2  $\times$  CB). <sup>11</sup>B-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 96.3 MHz):  $\delta$  3.8 (*h*<sub>1/2</sub> = 470 Hz), 1.5 (*h*<sub>1/2</sub> = 420 Hz). Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>K<sub>2</sub>N<sub>10</sub>S [572.39]: C, 48.26; H, 4.23; N, 24.47. Found: C, 47.62; H, 4.16; N, 23.81.

**Synthesis of K[11]:** K[5] (0.15 g; 0.47 mmol) and CuCl (0.06 g; 0.61 mmol) were suspended in toluene (25 mL). The reaction mixture was stirred for 2 d at r. t.. After centrifugation, the pale green supernatant was evaporated to dryness *in vacuo* to give a pale green solid. Colorless single crystals were obtained by slow diffusion of pentane into a C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> solution of K[11]. Yield: 0.08 g (0.06 mmol, 26 %). <sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 250.1 MHz, +50 °C):  $\delta$  7.35 (n.r., 4H, pzH-3 or 5), 7.03-6.90 (m, 10H, pzH-3 or 5, PhH-*m,p*), 6.71 (n.r., 4H, PhH-*o*), 6.04 (n.r., 4H, pzH-4), 2.54 (n.r., 4H, BCH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 6H, SMe). <sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 62.9 MHz, +50 °C):  $\delta$  140.0 (br, pzC-3 or 5), 135.7 (br, pzC-3 or 5), 133.0 (br, PhC-*o*), 127.4 (br, PhC-*m*), 125.9 (br, PhC-*p*), 103.6 (br, pzC-4), 34.0 (br, BCH<sub>2</sub>), 22.8 (SMe). <sup>11</sup>B-NMR (*d*<sub>8</sub>-THF, 80.3 MHz, +50 °C):  $\delta$  -0.8 (*h*<sub>1/2</sub> = 200 Hz). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>CuKN<sub>8</sub>S<sub>2</sub> [669.01]  $\times$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [78.11]: C, 54.66; H, 5.13; N, 14.99. Found: C, 54.50; H, 5.13; N, 14.91.

**Synthesis of 12:** K[5] (0.35 g; 1.09 mmol) and CuBr<sub>2</sub> (0.13 g; 0.58 mmol) were suspended in toluene (50 mL). The reaction mixture was stirred at r. t. for 4 d. After centrifugation, the emerald green supernatant was evaporated to dryness *in vacuo* to give a purple microcrystalline solid. Dark purple single crystals were obtained by slow diffusion of hexane into a toluene solution of **X**. Yield 0.20 g (0.32 mmol, 59 %). UV/vis (toluene):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 615 (70), 390 (550), 319 nm (shoulder; 750). Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>CuN<sub>8</sub>S<sub>2</sub> [629.90]: C, 53.39; H, 5.12; N, 17.79. Found: C, 53.31; H, 5.15; N, 17.78.

**Reaction of K[11] with O<sub>2</sub>:** Compressed air (dried over P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) was bubbled through a colorless solution of K[11] (0.29 g; 0.22 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (10 mL) at r.t. over a period of 8 h. From the green paramagnetic reaction mixture, crystals were grown of the Cu<sup>II</sup> complex **12** (major component) and the degradation product **13**. Few single crystals of **13** were isolated by crystal picking.

**Synthesis of 14:**  $\text{K}_2[\mathbf{10}]$  (0.02 g; 0.03 mmol) and  $\text{CuCl}$  (0.01 g; 0.10 mmol) were suspended in THF (20 mL). The resulting reaction mixture was stirred at r. t. for 7 d. After centrifugation, the pale green supernatant was evaporated to dryness *in vacuo* to give a pale green solid. Few colorless single crystals of  $\mathbf{14}(\text{THF})_2$  were obtained by slow evaporation of a THF solution.

#### Crystal Structure Analyses:

Crystals of **2**,  $(\text{Li}[\mathbf{5}])_2$ ,  $\text{K}[\mathbf{5}]$ ,  $\text{K}_2[\mathbf{10}](\text{THF})_2$ ,  $(\text{K}[\mathbf{11}])_2$ , **12**, **13**, and  $\mathbf{14}(\text{THF})_2$  were measured on a STOE IPDS-II diffractometer with graphite-monochromated  $\text{MoK}_\alpha$  radiation. An empirical absorption correction with program PLATON<sup>[78]</sup> was performed for all structures. The structures were solved by direct methods<sup>[79]</sup> and refined with full-matrix least-squares on  $F^2$  using the program SHELXL97<sup>[80]</sup>. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. For  $\text{K}[\mathbf{5}]$ , the absolute structure has been determined: Flack x-parameter 0.2(1).  $\text{K}_2[\mathbf{10}](\text{THF})_2$  crystallizes together with one equivalent of non-coordinated THF;  $(\text{K}[\mathbf{11}])_2$  and  $\mathbf{14}(\text{THF})_2$  crystallize together with two equivalents of non-coordinated benzene and THF, respectively. CCDC reference numbers: 675967 (**2**), 675968 (**3**), 675969 ( $(\text{Li}[\mathbf{5}])_2$ ), 675970 ( $\text{K}[\mathbf{5}]$ ), 677107 (**7**), 675971 ( $\text{K}_2[\mathbf{10}](\text{THF})_2$ ), 675972 ( $(\text{K}[\mathbf{11}])_2$ ), 675973 (**12**), 675974 (**13**), 675975 ( $\mathbf{14}(\text{THF})_2$ ).

**Electrochemical Measurements:** All measurements were performed with an EG&G Princeton Applied Research 263A potentiostat with a platinum disc working electrode. Carefully dried  $(\text{CaH}_2)$  and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was used as solvent and  $[\text{NBu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  as supporting electrolyte (0.05 M). All potential values are referenced against the  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  couple.

**Quantum chemical calculations:** Quantum chemical calculations were carried out employing the program Turbomole 5.9<sup>[81]</sup> and the BP86 functional<sup>[82, 83]</sup> in combination with the TZVP basis set of Ahlrichs et al.<sup>[84]</sup> for all atoms except Cu, for which we employed the relativistic 10-electron core potential/basis set combination developed by Dolg et al.<sup>[85]</sup>. For improved efficiency we made use of the resolution of identity (RI) approximation<sup>[86-90]</sup> and the TZV-J coulomb fitting basis set was used (ecp-10-mdf-J for Cu). Subsequent single point energy calculations were performed using the COSMO continuum model<sup>[91]</sup> (solvent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dielectric constant at room temperature  $\epsilon = 9.03$ ) to account for solvation effects.

**Acknowledgements:** M.W. is grateful to the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) and the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI) for financial support. K.R. wishes to thank the *Degussa Stiftung* for a Ph. D. grant. Computer time provided by the CSC Frankfurt and the HLR Darmstadt is acknowledged.



---

**References**

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [3] A. A. Barney, A. F. Heyduk, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **1999**, 2379-2380.
- [4] J. C. Peters, J. D. Feldman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9871-9872.
- [5] T. A. Betley, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5074-5084.
- [6] M. Garner, J. Reglinski, I. Cassidy, M. D. Spicer, A. R. Kennedy, *Chem. Commun.* **1996**, 1975-1976.
- [7] J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2119-2126.
- [8] P. Ge, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8406-8407.
- [9] C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 749-754.
- [10] C. Ohrenberg, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 301-311.
- [11] P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4754-4755.
- [12] C. Ohrenberg, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4276-4283.
- [13] M. A. Casado, V. Hack, J. A. Camerano, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9122-9124.
- [14] J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, C. Tejel, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1897-1905.
- [15] C. M. Thomas, N. P. Mankad, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4956-4957.
- [16] B. Benkmil, M. Ji, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8212-8214.
- [17] C. Kimblin, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5680-5681.
- [18] S.-J. Chiou, P. Ge, C. G. Riordan, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1999**, 159-160.
- [19] S.-J. Chiou, J. Innocent, C. G. Riordan, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4347-4353.

- [20] C. Kimblin, B. M. Bridgewater, T. Hascall, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1267-1274.
- [21] C. Kimblin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, T. Hascall, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4240-4243.
- [22] M. Shu, R. Walz, B. Wu, J. Seebacher, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2502-2511.
- [23] U. Brand, M. Rombach, J. Seebacher, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6151-6157.
- [24] M. Ji, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3518-3523.
- [25] M. M. Ibrahim, G. He, J. Seebacher, B. Benkmil, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4070-4077.
- [26] M. M. Ibrahim, J. Seebacher, G. Steinfeld, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8531-8538.
- [27] F. Fabrizi de Biani, F. Jäkle, M. Spiegler, M. Wagner, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2103-2111.
- [28] S. L. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928-4936.
- [29] A. Haghiri Ilkhechi, M. Scheibitz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2597-2604.
- [30] A. Haghiri Ilkhechi, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1971-1977.
- [31] A. Haghiri Ilkhechi, J. M. Mercero, I. Silanes, M. Bolte, M. Scheibitz, H.-W. Lerner, J. M. Ugalde, M. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10656-10666.
- [32] F. Zhang, T. Morawitz, S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2007**, 4594-4598.
- [33] S. Bieller, F. Zhang, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 2107-2113.
- [34] F. Zhang, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, *23*, 5075-5080.
- [35] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9489-9496.
- [36] S. T. Prigge, A. S. Kolhekar, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **1997**, *278*, 1300-1305.
- [37] S. T. Prigge, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Science* **2004**, *304*, 864-867.
- [38] H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte (Eds.) *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [39] S. T. Prigge, A. S. Kolhekar, B. A. Eipper, R. E. Mains, L. M. Amzel, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 976-983.
- [40] Tripodal bis(imidazole) thioether copper complexes have been studied as mimics of the Cu<sub>M</sub> site of copper hydroxylase enzymes: (a) L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3840-3842. (b) L. Zhou, D. Powell, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7789-7799. Few other copper complexes have been reported that possess the relevant (amine)<sub>2</sub>thioether coordination sphere: (c) N. W. Aboeella, B. F. Gherman, L. M. R. Hill, J. T. York, N. Holm, V. G. Young Jr., C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3445-3458. (d) Y. Lee, D.-H. Lee, A. A. Narducci Sarjeant, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10098-10107.
- [41] K. Fujita, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Dalton Trans.* **2003**, 2004-2008.
- [42] W. Haubold, J. Herdtle, W. Gollinger, W. Einholz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 1-8.
- [43] K. Ruth, R. E. Dinnebier, S. W. Tönnies, E. Alig, I. Sängler, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2005**, 3442-3444.
- [44] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901-905.
- [45] M. C. Haberecht, J. B. Heilmann, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 904-913.
- [46] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR Basic Principles and Progress* (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, **1978**.
- [47] S. Bieller, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 319-324.
- [48] H. Nöth, D. Sedlak, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1479-1486.
- [49] R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224-236.
- [50] F. Becke, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Organometallics* **1997**, *16*, 2736-2739.
- [51] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Wiley, Chichester, **1994**.
- [52] E. I. Solomon, R. K. Szilagy, S. D. George, L. Basumallick, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 419-458.
- [53] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651-697.
- [54] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Cryst.* **1992**, *B48*, 790-811.
- [55] J. W. L. Martin, G. J. Organ, K. P. Wainwright, K. D. V. Weerasuria, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2963-2968.

- [56] M. K. Taylor, D. E. Stevenson, L. E. A. Berlouis, A. R. Kennedy, J. Reglinski, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 250-259.
- [57] For five-coordinate complexes, the parameter  $\tau = (\theta - \varphi)/60^\circ$  provides a quantitative measure of whether the ligand sphere more closely approaches a square-pyramidal ( $\tau = 0$ ) or a trigonal-bipyramidal geometry ( $\tau = 1$ ;  $\theta$ ,  $\varphi$  are the two largest bond angles and  $\theta \geq \varphi$ ), cf. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [58] R. Balamurugan, M. Palaniandavar, H. Stoeckli-Evans, M. Neuburger, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1103-1113.
- [59] M. B. Ferrari, A. B. Corradi, G. G. Fava, C. G. Palmieri, M. Nardelli, C. Pelizzi, *Acta Cryst.* **1973**, *B29*, 1808-1814.
- [60] M. Vaidyanathan, R. Balamurugan, U. Sivagnanam, M. Palaniandavar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3498-3506.
- [61] M. Arca, A. J. Blake, V. Lippolis, D. R. Montesu, J. McMaster, L. Tei, M. Schröder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1232-1241.
- [62] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1441-1447.
- [63] For structurally characterized examples of related transition metal complexes bearing scorpionate ligands  $[R(R')B(O)pz]^{2-}$  see: (a) A. Carvalho, Â. Domingos, P. Gaspar, N. Marques, A. Pires de Matos, I. Santos, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1481-1488. (b) M. P. C. Campello, M. J. Calhorda, Â. Domingos, A. Galvão, J. P. Leal, A. Pires de Matos, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 223-239. (c) D.-L. Deng, Y.-H. Zhang, C.-Y. Dai, H. Zeng, C.-Q. Ye, R. Hage, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 51-55. (d) Â. Domingos, M. R. J. Elsegood, A. C. Hillier, G. Lin, S. Y. Liu, I. Lopes, N. Marques, G. H. Maunder, R. McDonald, A. Sella, J. W. Steed, J. Takats, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6761-6768.
- [64] S. Bieller, A. Haghiri, M. Bolte, J. W. Bats, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1559-1572.
- [65] M. Albrecht, K. Hübler, S. Zalis, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4731-4734.
- [66] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [67] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [68] K. Kunz, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2007**, *26*, 4663-4672.

- [69] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, New York, **2001**.
- [70] B. L. Vallee, R. J. P. Williams, *PNAS* **1968**, *59*, 498-505.
- [71] M. C. Holthausen, in *The Encyclopedia of Mass Spectrometry, Volume 1: Theory and Ion Chemistry* (Ed.: P. B. Armentrout), Elsevier Science, Amsterdam, **2003**, pp 77-89.
- [72] M. Scheibitz, M. Bolte, J. W. Bats, H.-W. Lerner, I. Nowik, R. H. Herber, A. Krapp, M. Lein, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 584-603.
- [73] P. Spuhler, M. C. Holthausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5961-5965.
- [74] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, *108*, 14407-14416.
- [75] M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360-4363.
- [76] C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867-3869.
- [77] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. N. Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82-85.
- [78] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [79] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.
- [80] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Göttingen (Germany), **1997**.
- [81] R. Ahlrichs, M. Bär, H. P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehring, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattaneck, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, K. Tsereteli, B. Unterreiner, M. v. Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, *Turbomole V. 5.9 – program system for ab initio electronic structure calculations*, **2007**.
- [82] J. B. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [83] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [84] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [85] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys* **1987**, *86*, 866-872.
- [86] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-289.
- [87] R. A. Kendall, H. A. Früchtl, *Theor. Chem. Acc* **1997**, *97*, 158-163.
- [88] B. I. Dunlap, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, *529*, 37-40.
- [89] B. I. Dunlap, *J. Chem. Phys* **1983**, *78*, 3140-3142.

[90] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119-124.

[91] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.

**Figure captions**

**Scheme 1:** Synthesis of the 1,4-dimethyl-1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexanes **2** / **3** and of the [*N*<sub>2</sub>S] scorpionate salts Li[**5**] / K[**5**]. (i) **2**: n = 2, **3**: n = 4; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 6 °C → r.t.. (ii) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 6 °C → r.t.. (iii) toluene, reflux.

**Scheme 2:** Synthesis of the heteroditopic scorpionate ligands Li<sub>2</sub>[**10**] and K<sub>2</sub>[**10**]. (i) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 6 °C → r.t.. (ii) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, r.t.. (iii) toluene, reflux.

**Scheme 3:** Synthesis of the mononuclear Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes K[**11**] and **12**, the tetranuclear species **13**, and of the dinuclear K<sup>+</sup>/Cu<sup>I</sup> complex **14**; the molecular structures are drawn according to the results of the X-ray crystal structure analyses. (i) + CuCl, toluene, r.t.. (ii) + CuBr<sub>2</sub>, toluene, r.t.. (iii) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, r.t.. (iv) + CuCl, THF, r.t..

**Scheme 4:** Proposed pathways for reactions taking place during electrochemical conversion of K[**11**]. Experimental data (in brackets) were taken from the cyclic voltammogram of K[**11**]; notation of coordination polyhedra: see Figure 11 and text for details.

**Figure 1:** Tridentate facially coordinating borate ligands **A** – **D** (substituents R<sup>1</sup> – R<sup>3</sup> on two pyrazolyl rings of **A** not shown).

**Figure 2:** Molecular structure of **2** the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), torsion angles (deg), and dihedral angles (deg): B(3)-S(3) 2.000(5), B(3)-C(3<sup>#</sup>) 1.641(6), B(3)-C(31) 1.610(6), B(3)-Br(3) 2.065(5), S(3)-C(3) 1.812(4), S(3)-C(37) 1.811(5); S(3)-B(3)-C(3<sup>#</sup>) 105.5(3), B(3)-S(3)-C(3) 104.5(2), B(3)-S(3)-C(37) 104.9(2), C(3)-S(3)-C(37) 102.1(2); B(3)-S(3)-C(3)-B(3<sup>#</sup>) 66.1(4), C(3<sup>#</sup>)-B(3)-S(3)-C(37) -168.5(3), C(31)-B(3)-S(3)-C(37) 70.3(3), Br(3)-B(3)-S(3)-C(37) -50.8(3); C(3<sup>#</sup>)B(3)S(3)/C(3)S(3)C(3<sup>#</sup>)S(3<sup>#</sup>) 58.3. Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #: -x+1, -y+1, -z+2.

**Figure 3:** Molecular structure of (Li[**5**])<sub>2</sub> in the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Li(1)-N(12) 1.960(4), Li(1)-N(22) 2.115(4), Li(1)-N(22<sup>#</sup>) 2.160(4), Li(1)-S(1<sup>#</sup>) 2.498(3), B(1)-N(11) 1.579(2), B(1)-N(21) 1.586(2), B(1)-C(1) 1.641(3), B(1)-C(31) 1.626(3), S(1)-C(1) 1.804(2), S(1)-C(2) 1.815(2), Li(1)···Li(1<sup>#</sup>) 2.624(7); N(12)-Li(1)-N(22) 96.5(2), N(22<sup>#</sup>)-Li(1)-S(1<sup>#</sup>) 88.8(1), Li(1)-N(22)-Li(1<sup>#</sup>) 75.7(2), N(22)-Li(1)-N(22<sup>#</sup>) 104.3(2), N(11)-B(1)-N(21) 107.7(1), N(21)-B(1)-C(1) 109.7(1); B(1)-N(11)-N(12)-Li(1) 16.3(3), B(1)-N(21)-N(22)-Li(1) -33.2(2), B(1)-N(21)-N(22)-Li(1<sup>#</sup>) 54.4(2), B(1)-C(1)-S(1)-Li(1<sup>#</sup>) 83.3(2). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #: -x+1, -y+2, -z+1.

**Figure 4:** Section of the polymeric structure of K[**5**] in the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. The H atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths

(Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): K(1)-N(12A) 2.871(5), K(1)-N(22A) 2.840(5), K(1)-C(31A) 3.054(4), K(1)-COG(pzN(11)) 3.000, K(1)-COG(pzN(21)) 2.971; N(11)-B(1)-N(21) 106.0(3), C(1)-B(1)-C(31) 112.3(4), N(12A)-K(1)-N(22A) 69.0(1); C(32)-C(31)-B(1)-C(1) 85.4(5). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: A:  $-x-1/2, -y+1/2, -z$ .

**Figure 5:** Section of the polymeric structure of  $K_2[10](THF)_2$  in the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. For clarity, the H atoms have been omitted; the coordinated THF molecules are represented as sticks. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): B(1)-C(1) 1.640(9), B(1)-C(61) 1.625(8), B(1)-N(11) 1.578(7), B(1)-N(21) 1.563(9), B(2)-C(64) 1.618(8), B(2)-N(31) 1.566(8), B(2)-N(41) 1.571(8), B(2)-N(51) 1.564(7), K(1)-N(12) 2.856(5), K(1)-N(32) 2.910(6), K(1)-O(91) 3.003(7), K(2)-N(52) 3.389(5), K(2)-O(81) 2.761(6), K(2)-S(1) 3.363(2), K(1)⋯COG(Ar) 2.988, K(2)⋯COG(Ar) 3.045; C(1)-B(1)-C(61) 112.4(5), C(1)-B(1)-N(11) 108.0(5), C(1)-B(1)-N(21) 109.4(5), N(12)-K(1)-N(32) 151.5(2), S(1)-K(2)-N(52) 156.4(1); B(1)-N(11)-N(12)-K(1)  $-3.3(9)$ , B(1)-C(1)-S(1)-K(2) 46.4(6), B(2)-N(31)-N(32)-K(1) 24.5(8), B(2)-N(51)-N(52)-K(2) 26.8(7). COG(Ar): Centroid of the phenylene bridge.

**Figure 6:** Molecular structure of one of the two crystallographically independent dimers ( $K[11]_2$ ) in the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. The H atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Cu(1)-N(12) 2.054(7), Cu(1)-N(42) 2.058(7), Cu(1)-S(1) 2.251(2), Cu(1)-S(2) 2.267(2), K(1)-N(22) 2.851(7), K(1)-N(22<sup>#</sup>) 2.821(7), K(1)-N(52) 2.757(7), K(1)-N(12) 3.072(7); N(12)-Cu(1)-N(42) 108.5(3), N(12)-Cu(1)-S(1) 102.2(2), N(12)-Cu(1)-S(2) 104.5(2), N(42)-Cu(1)-S(1) 111.5(2), N(42)-Cu(1)-S(2) 101.3(2), S(1)-Cu(1)-S(2) 127.7(1), C(1)-S(1)-Cu(1) 104.0(3), C(2)-S(2)-Cu(1) 101.9(3), B(1)⋯Cu(1)⋯B(2) 140.9(2); B(1)-N(11)-N(12)-Cu(1)  $-4.2(11)$ , B(1)-C(1)-S(1)-Cu(1) 48.2(6), B(2)-N(41)-N(42)-Cu(1) 17.4(10), B(2)-C(2)-S(2)-Cu(1) 54.9(7). COG(pzN(41)): Centroid of the pyrazolyl ring containing N(41). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #:  $-x+2, -y+1, -z$ .

**Figure 7:** Molecular structure of **12** in the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. The H atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Cu(1)-N(12) 2.009(7), Cu(1)-N(22) 1.999(6), Cu(1)-N(42) 1.980(7), Cu(1)-N(52) 1.986(6), Cu(1)-S(1) 2.805(3); N(12)-Cu(1)-N(22) 88.4(2), N(12)-Cu(1)-N(42) 172.5(3), N(12)-Cu(1)-N(52) 90.0(3), N(42)-Cu(1)-N(52) 88.4(3), N(12)-Cu(1)-S(1) 83.1(2), N(22)-Cu(1)-S(1) 90.1(2), C(1)-S(1)-Cu(1) 98.7(3), B(1)⋯Cu(1)⋯B(2)



168.1(1); B(1)-N(11)-N(12)-Cu(1) -1.5(9), B(1)-N(21)-N(22)-Cu(1) -1.8(10), B(1)-C(1)-S(1)-Cu(1) -15.7(8), B(2)-N(41)-N(42)-Cu(1) -0.9(9), B(2)-N(51)-N(52)-Cu(1) 5.6(9).

**Figure 8:** Molecular structure of **13** in the solid state; thermal ellipsoids at the 50 % probability level. The H atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Cu(1)-O(1) 1.920(2), Cu(1)-N(12) 1.980(3), Cu(1)-N(31) 1.965(2), Cu(1)-N(41) 1.976(2), Cu(2)-O(1) 1.924(2), Cu(2)-N(22) 1.980(3), Cu(2)-N(32) 1.982(3), Cu(2)-N(42<sup>#</sup>) 1.973(2), B(1)-O(1) 1.443(4), B(1)-C(1) 1.626(4), B(1)-N(11) 1.595(4), B(1)-N(21) 1.578(4); Cu(1)-O(1)-Cu(2) 111.4(1), Cu(1)-O(1)-B(1) 117.1(2), Cu(2)-O(1)-B(1) 118.4(2), O(1)-Cu(1)-N(12) 84.5(1), O(1)-Cu(1)-N(31) 86.9(1), O(1)-Cu(1)-N(41) 178.9(1), N(12)-Cu(1)-N(31) 170.0(1), N(12)-Cu(1)-N(41) 94.5(1), N(31)-Cu(1)-N(41) 94.1(1), O(1)-Cu(2)-N(22) 84.3(1), O(1)-Cu(2)-N(32) 86.2(1), O(1)-Cu(2)-N(42<sup>#</sup>) 177.8(1), N(22)-Cu(2)-N(32) 170.4(1), N(22)-Cu(2)-N(42<sup>#</sup>) 94.0(1), N(32)-Cu(2)-N(42<sup>#</sup>) 95.6(1); B(1)-N(11)-N(12)-Cu(1) -13.2(3), B(1)-N(21)-N(22)-Cu(2) 2.3(3), Cu(1)-N(31)-N(32)-Cu(2) -0.4(2), Cu(1)-N(41)-N(42)-Cu(2<sup>#</sup>) 17.7(3). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #: -x+1, -y+1, -z+1.

**Figure 9:** Molecular structure of **14**(THF)<sub>2</sub> in the solid state. For clarity, the H atoms have been omitted and atoms are represented as balls. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Cu(1)-S(1) 2.361(2), Cu(1)-N(12) 2.023(7), K(1)-N(22) 2.969(8), K(1)-N(52) 2.828(7), K(1)-O(71) 2.731(6), K(2)-N(32) 2.840(8), K(2)-S(1) 3.385(3), K(1)-COG(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 3.033, K(2)-COG(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 3.051; S(1)-Cu(1)-S(1<sup>#</sup>) 128.2(1), S(1)-Cu(1)-N(12) 98.8(2), S(1)-Cu(1)-N(12<sup>#</sup>) 109.6(2), N(12)-Cu(1)-N(12<sup>#</sup>) 112.0(4), N(22)-K(1)-N(52) 160.0(2), N(22)-K(1)-O(71) 86.6(2), N(52)-K(1)-O(71) 95.4(2); B(1)-N(11)-N(12)-Cu(1) -0.7(11), B(1)-C(1)-S(1)-Cu(1) 47.3(6), B(1)-N(21)-N(22)-K(1) 36.9(9), B(2)-N(31)-N(32)-K(2) -21.3(11), B(2)-N(51)-N(52)-K(1) -21.1(11). Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: #: -x+1, y, -z+1/2.

**Figure 10:** Cyclic voltammogram of **12** vs. FcH/FcH<sup>+</sup>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [NBu<sub>4</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] as supporting electrolyte (0.05 M), scan rate 200 mVs<sup>-1</sup>.

**Figure 11:** Relative energies ( $\Delta E$  in kcal mol<sup>-1</sup> obtained at the BP86/SDD(Cu)TZVP(+COSMO:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/BP86/SDD(Cu)TZVP level) between different coordination polyhedra of [**11**]<sup>-</sup> (top row) and **12** (bottom row).

**Table 1.** Crystallographic Data for **2**, (Li[5])<sub>2</sub>, and K[5].

	<b>2</b>	(Li[5]) <sub>2</sub>	K[5]
formula	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> BKN <sub>4</sub> S
<i>fw</i>	457.88	580.24	322.28
color, shape	colorless, plate	colorless, block	colorless, needle
crystal size (mm)	0.31 × 0.26 × 0.12	0.42 × 0.37 × 0.35	0.23 × 0.13 × 0.12
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
radiation	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å
crystal system	triclinic	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	6.7169(7)	8.4318(4)	9.2358(7)
<i>b</i> (Å)	10.1354(12)	10.3095(5)	12.7378(11)
<i>c</i> (Å)	21.012(2)	17.7212(8)	13.8257(13)
<i>α</i> (°)	77.436(9)	90	90
<i>β</i> (°)	81.911(8)	97.510(3)	90
<i>γ</i> (°)	82.653(9)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1375.3(3)	1527.25(12)	1626.5(2)
<i>Z</i>	3	2	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.659	1.262	1.316
F(000)	684	608	672
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	4.641	0.207	0.452
no. of reflns collected	10646	38150	10736
no. of indep reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4931 (0.0475)	4254 (0.0348)	3037 (0.0718)
no. of reflns obsd ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	4065	4067	2374
no. of data/restraints/params	4931/0/298	4254/0/191	3037/0/190
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.013	1.096	1.017
R1, wR2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0419, 0.1002	0.0606, 0.1704	0.0627, 0.1394
R1, wR2 (all data)	0.0542, 0.1055	0.0626, 0.1722	0.0857, 0.1506
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.825/-1.264	0.992/-0.655	0.533/-0.434

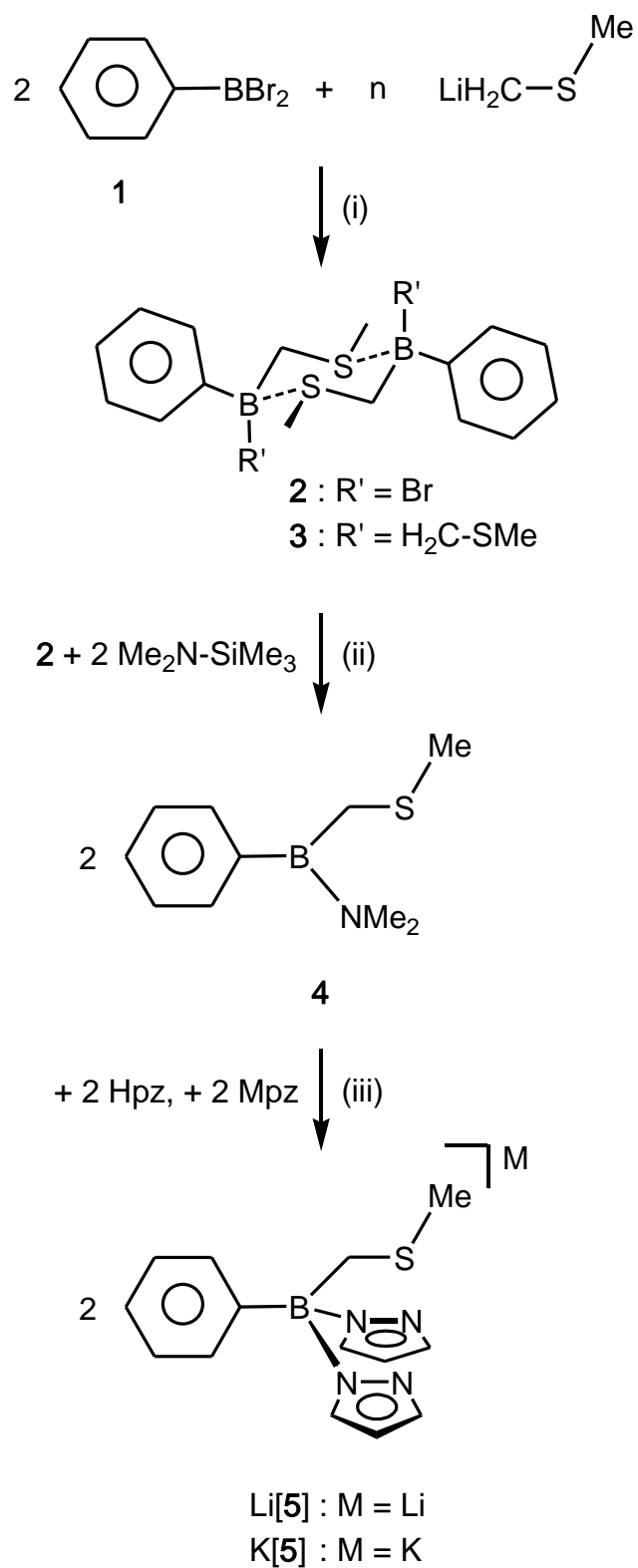
**Table 2.** Crystallographic Data for  $K_2[10](THF)_2$ ,  $(K[11])_2$ , and **12**.

	$K_2[10](THF)_2$	$(K[11])_2$	<b>12</b>
formula	$C_{31}H_{40}B_2K_2N_{10}O_2S$ $\times C_4H_8O$	$C_{56}H_{64}B_4Cu_2K_2N_{16}S_4$ $\times 2 C_6H_6$	$C_{28}H_{32}B_2CuN_8S_2$
<i>fw</i>	788.71	1494.21	629.90
color, shape	colorless, block	colorless, block	light violet, plate
crystal size (mm)	$0.23 \times 0.21 \times 0.18$	$0.22 \times 0.21 \times 0.17$	$0.18 \times 0.13 \times 0.07$
temp (K)	173(2)	173(2)	173(2)
radiation	Mo $K_{\alpha}$ , 0.71073 Å	Mo $K_{\alpha}$ , 0.71073 Å	Mo $K_{\alpha}$ , 0.71073 Å
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	11.6438(14)	10.3367(6)	9.9336(15)
<i>b</i> (Å)	12.6677(16)	11.6603(7)	10.2087(13)
<i>c</i> (Å)	15.2056(17)	31.508(2)	16.917(3)
$\alpha$ (°)	70.376(9)	81.959(5)	90.134(12)
$\beta$ (°)	79.682(9)	81.978(5)	98.521(13)
$\gamma$ (°)	86.565(10)	81.510(5)	114.819(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2078.4(4)	3691.6(4)	1535.9(4)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.260	1.344	1.362
F(000)	832	1552	654
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.324	0.854	0.880
no. of reflns collected	17462	44320	12355
no. of indep reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	7748 (0.1079)	14312 (0.0798)	5395 (0.0857)
no. of reflns obsd ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	4272	10089	2622
no. of data/restraints/params	7748/114/478	14312/0/865	5395/0/370
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.003	1.143	0.947
R1, wR2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.1001, 0.2601	0.0969, 0.2352	0.0809, 0.1709
R1, wR2 (all data)	0.1576, 0.3059	0.1242, 0.2434	0.1692, 0.2075
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.708/-0.371	1.207/-0.687	1.133/-0.618

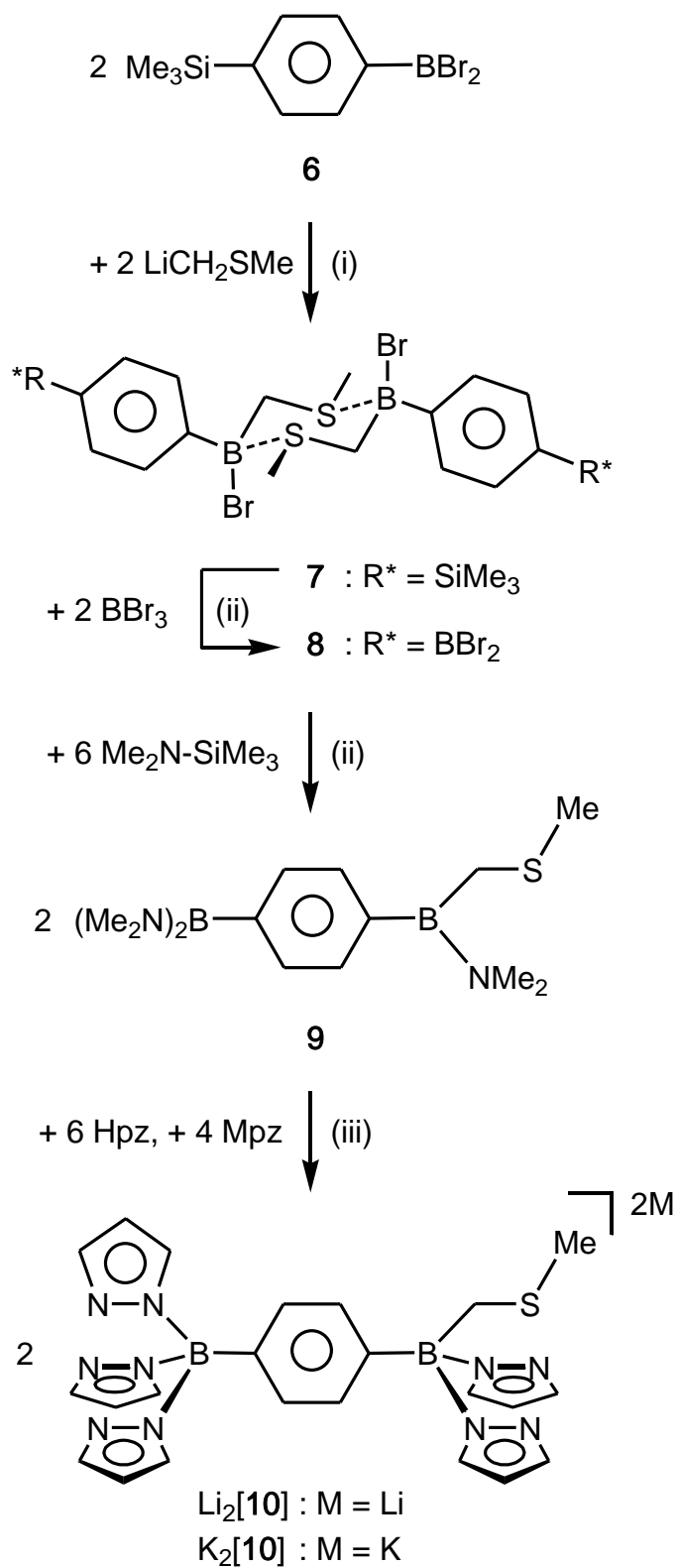
**Table 3.** Crystallographic Data for **13** and **14**(THF)<sub>2</sub>.

	<b>13</b>	<b>14</b> (THF) <sub>2</sub>
formula	C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>64</sub> B <sub>4</sub> CuK <sub>3</sub> N <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> × 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<i>fw</i>	998.57	1457.66
color, shape	dark blue, block	colorless, plate
crystal size (mm)	0.24 × 0.23 × 0.19	0.12 × 0.11 × 0.03
temp (K)	173(2)	173(2)
radiation	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å	Mo K <sub>α</sub> , 0.71073 Å
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	13.0380(9)	28.393(4)
<i>b</i> (Å)	11.8504(11)	15.3601(14)
<i>c</i> (Å)	13.0596(9)	18.695(3)
<i>α</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	103.699(5)	117.551(10)
<i>γ</i> (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1960.4(3)	7228.7(17)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.692	1.339
F(000)	1008	3048
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	2.198	0.592
no. of reflns collected	12130	20283
no. of indep reflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	3617 (0.0476)	6372 (0.1449)
no. of reflns obsd ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	3052	2410
no. of data/restraints/params	3617/0/271	6372/0/435
GOOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.017	0.870
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0336, 0.0815	0.0824, 0.1259
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0446, 0.0857	0.2194, 0.1691
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.363/-0.524	0.909/-0.383

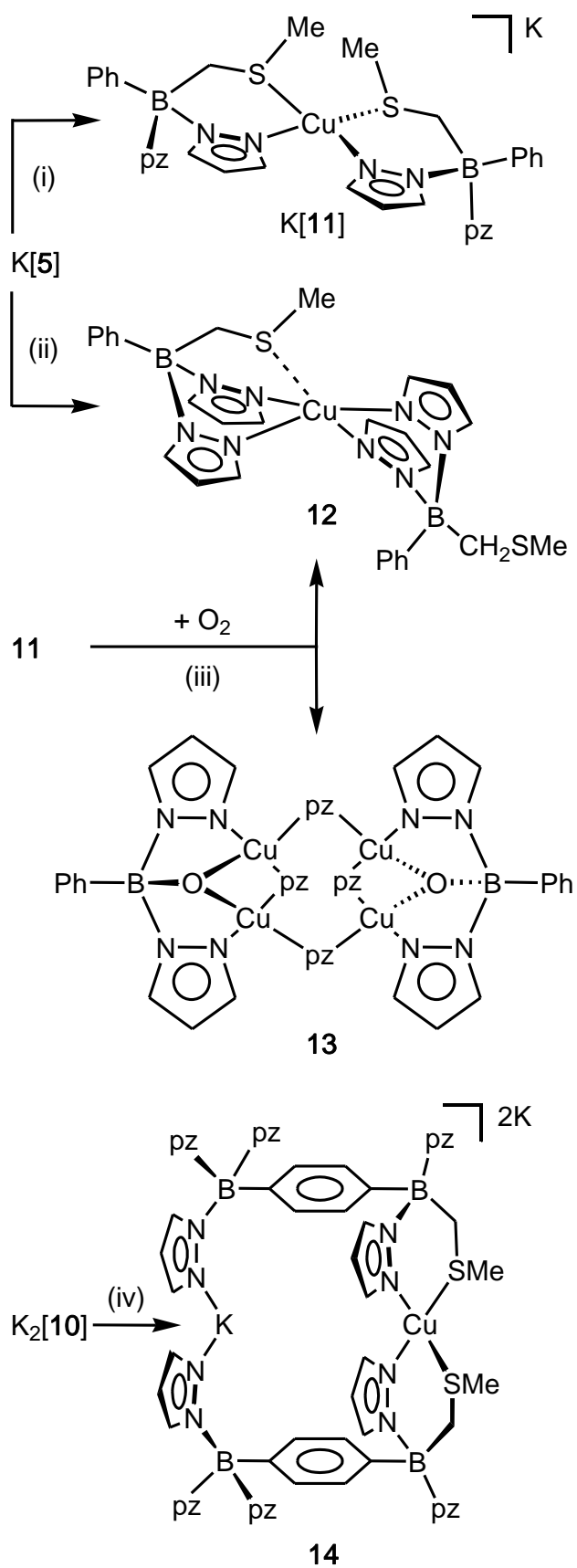
## Scheme 1



## Scheme 2



Scheme 3



## Scheme 4

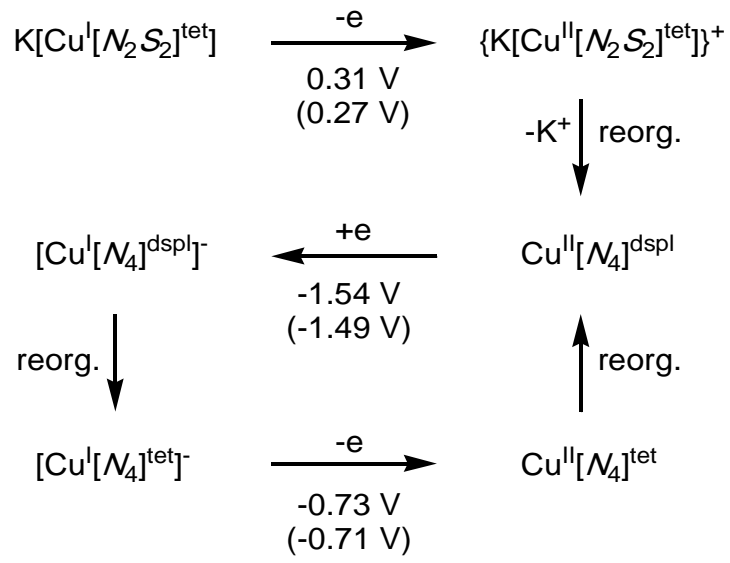




Figure 1

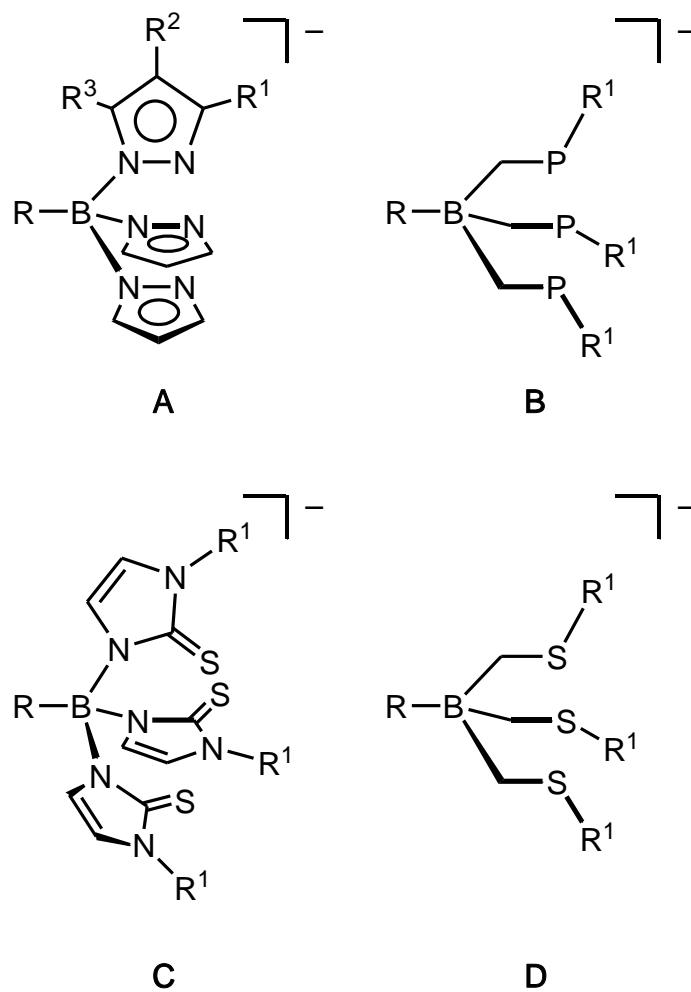


Figure 2

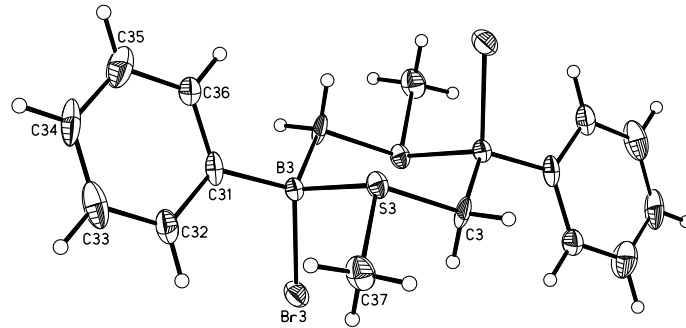


Figure 3

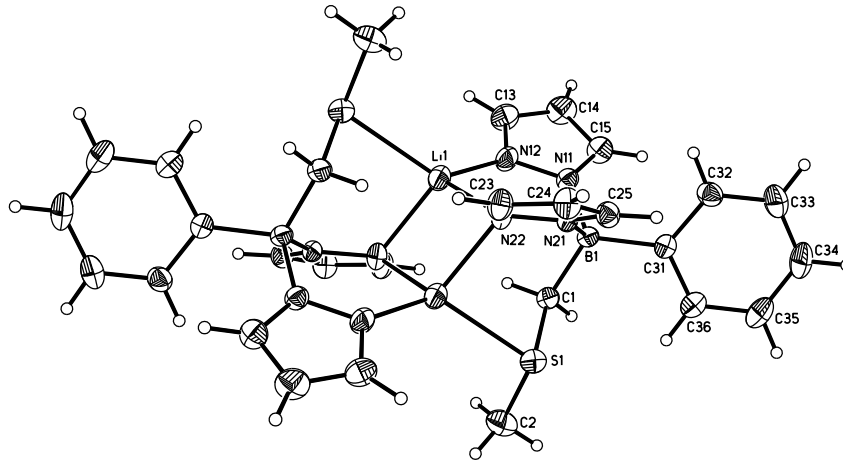


Figure 4

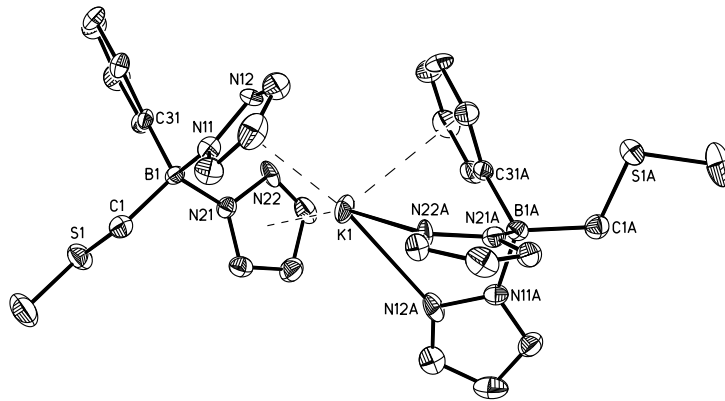


Figure 5

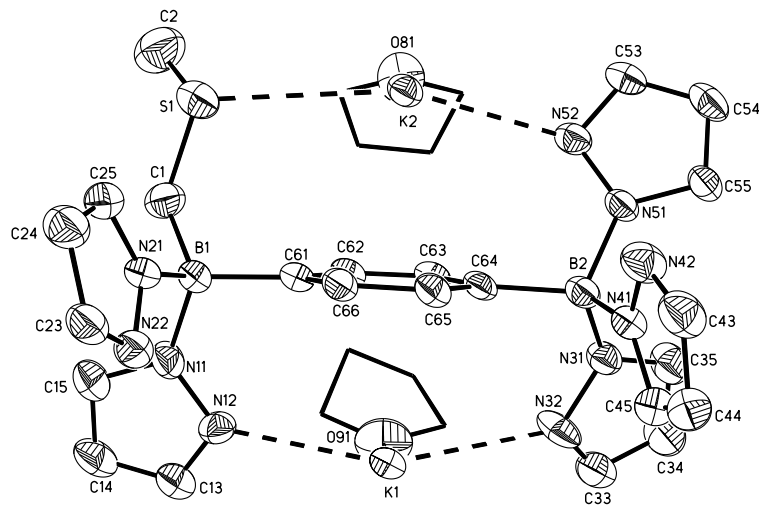


Figure 6

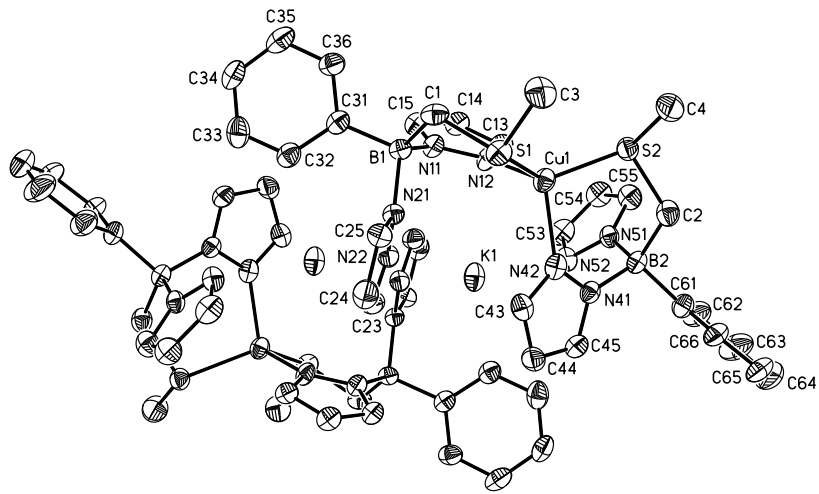


Figure 7

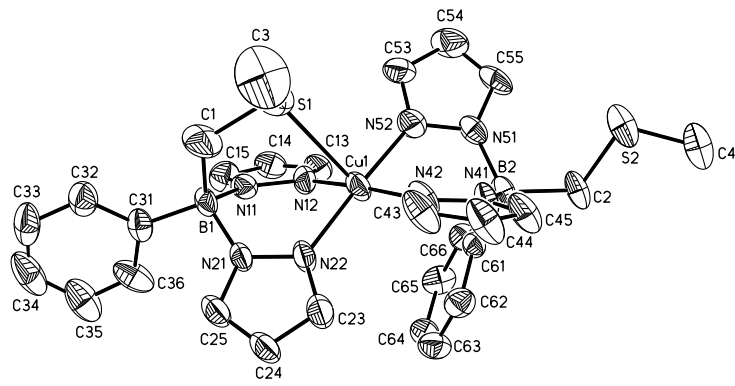


Figure 8

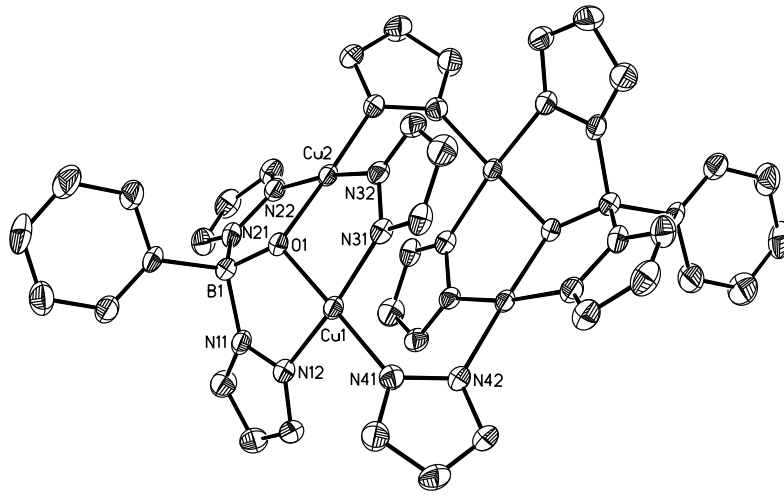




Figure 9

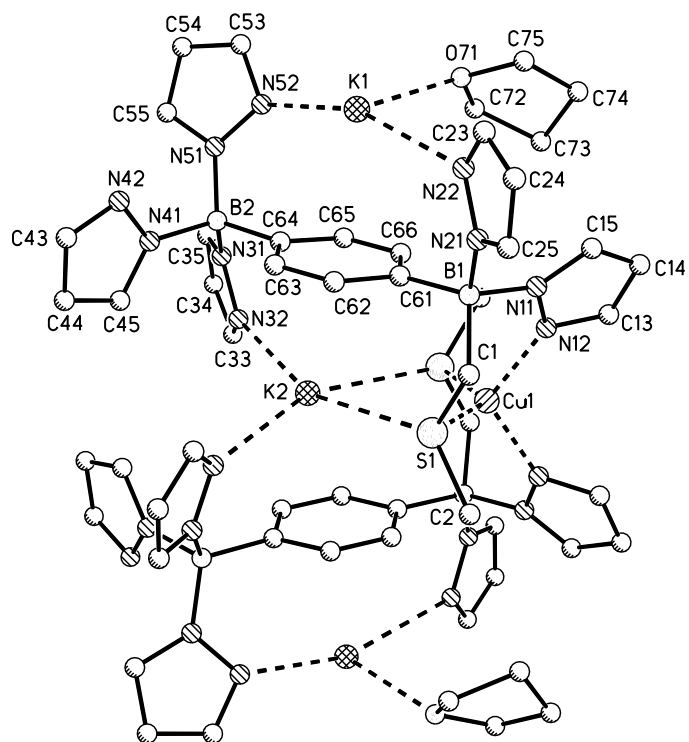


Figure 10

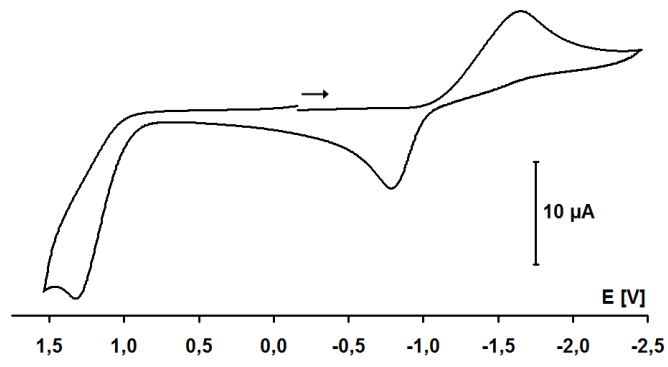
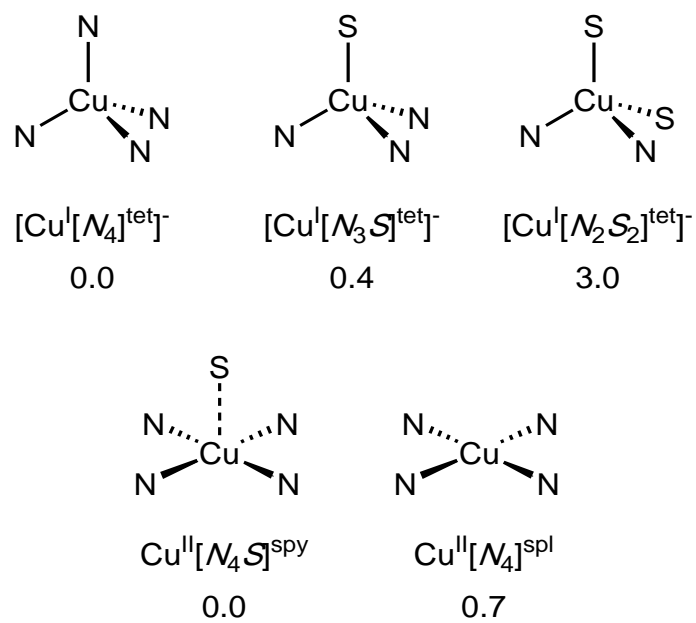


Figure 11



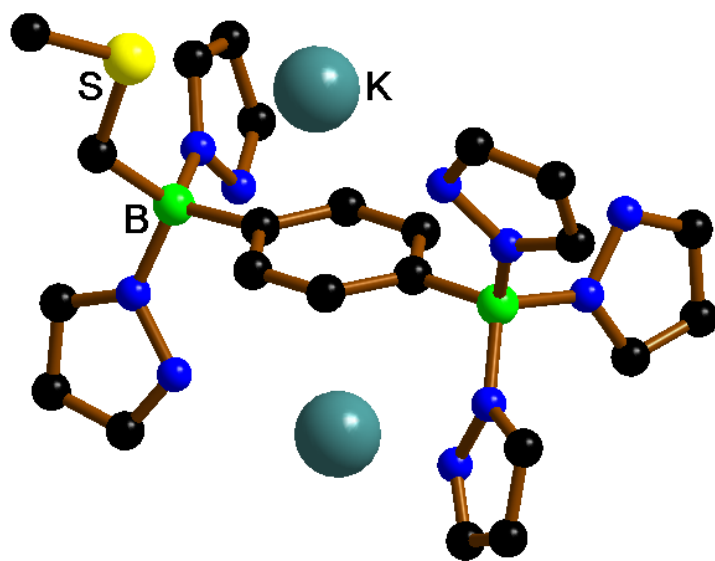
**Table of Contents Text**

Copper complexes of mono- and heteroditopic scorpionate ligands  $[\text{PhBpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$  and  $p\text{-}[\text{pz}_3\text{B-C}_6\text{H}_4\text{-Bpz}_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^{2-}$  have been prepared and evaluated as model systems for the copper enzymes peptidylglycine  $\alpha$ -hydroxylating monooxygenase and dopamine  $\beta$ -monooxygenase.

**Keywords**

Borates / Bridging Ligands / Copper / *N,S*-Donor ligands / Tripodal Ligands.

Graphical Abstract



**7.5 'Synthesis, Molecular Structure, and Physical Properties of the Complexes  $[(\text{PhB}(\text{pz})_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ ;  $\text{pz} = \text{pyrazol-1-yl}$ ) Containing a Novel  $[\text{N},\text{N},\text{S}]$ -Heteroscorpionate Ligand'**

K. Ruth, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, B. Weber, M. Wagner, eingereicht

**Synthesis, Molecular Structure, and Physical Properties of the Complexes  
[(PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe))<sub>2</sub>M] (M = Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>; pz = pyrazol-1-yl) Containing a Novel  
[N,N,S]-Heteroscorpionate Ligand**

**Kai Ruth<sup>a)</sup>, Hannes Vitze<sup>a)</sup>, Michael Bolte<sup>a)</sup>, Hans-Wolfram Lerner<sup>a)</sup>, Birgit Weber<sup>b)\*</sup>,  
Matthias Wagner<sup>a)\*</sup>**

*a) Institut für Anorganische Chemie, J.W. Goethe-Universität Frankfurt, Max-von-Laue-Strasse 7, D-60438 Frankfurt (Main), Germany. Fax: +49 69 798 29260. E-mail: Matthias.Wagner@chemie.uni-frankfurt.de, Max.Holthausen@chemie.uni-frankfurt.de.*

*b) Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstrasse 5-13, D-81377 München*

## RECEIVED DATE

*Abstract:* Two transition metal complexes [L<sub>2</sub>M] (M = Fe<sup>II</sup> (**2**), Mn<sup>II</sup> (**3**)) of the novel [N,N,S] scorpionate ligand L = [PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe)]<sup>-</sup> have been synthesized and characterized by X-ray crystallography, magnetic measurements, cyclic voltammetry, and various spectroscopic techniques. In the solid state, both complexes **2** and **3** possess a distorted octahedral ligand sphere, but adopt different configurations (**2**: *cis*; **3**: *trans*). According to X-ray diffraction data, Mössbauer spectroscopy, and SQUID measurements, compound **2** exists as low-spin complex in the solid state at temperatures  $T \leq 22$  °C ( $\mu = 0.5 \mu_B$ ). Upon heating, the magnetic moment  $\mu$  increases continuously to a value of  $1.8 \mu_B$  at 90 °C, which indicates a temperature dependent high-spin  $\leftrightarrow$  low-spin transition above r. t.. Solutions of **2** in *d*<sub>8</sub>-toluene showed paramagnetic behavior at 25 °C ( $\mu = 2.4 \mu_B$ ; Evans NMR method). Cyclic voltammetry (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>]; vs. FcH/FcH<sup>+</sup>) revealed a continuous cathodic shift of the Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> redox transition along the following series of smoothly varying complexes: [(PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] ( $E_{1/2} = 0.09$  V)  $\rightarrow$  **2** (-0.16 V)  $\rightarrow$  [(PhB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] (-0.29 V). In correspondence to that, UV-vis spectroscopy suggests the following order of ligand-field strengths: [PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> < [PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe)]<sup>-</sup> < [PhB(pz)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

## Introduction

Tris(pyrazol-1-yl)borate ligands (“scorpionates”; [RBpz<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) have found widespread use in organometallic and coordination chemistry with applications ranging from modeling active sites of metallo-enzymes through catalysis to materials sciences.<sup>[1-3]</sup> Because of the modular synthesis approach, extensive modifications can easily be made to the ligand framework in order to optimize it for a given purpose. For example, the introduction of appropriate substituents R into the 3-positions of the pyrazolyl rings allows extensive control over the steric demand of the ligand and thus over its ability to kinetically stabilize reactive complex fragments. By contrast, an adjustment of the ligand field strengths of tris(pyrazol-1-yl)borates is much harder to achieve, because electronic substituent effects on the donor properties of the pyrazolyl rings turned out to be rather modest. A more efficient way to alter the donor/acceptor properties of scorpionate ligands is to replace one or two of their pyrazolyl rings by other donor groups. In the context of our research, hybrid ligands [RB(pz)<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>SR')<sub>3-x</sub>]<sup>-</sup> containing pyrazolyl donors together with (organylthio)methyl groups are particularly important. The chemistry of these ligands was pioneered by Riordan, who described the synthesis and coordination behavior of derivatives with x = 0 and 1.<sup>[4-12]</sup> In subsequent studies, the Riordan group used selected examples of the new ligand class to prepare synthetic models for the zinc sites in methionine synthases.<sup>[10]</sup>

One focus of our own interest is the development of artificial analogs of the copper-containing enzymes dopamine β-monooxygenase (DβM) and peptidylglycine α-hydroxylating monooxygenase (PHM). We therefore needed to prepare the missing ligand [RB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SR')]<sup>-</sup> (x = 2; R = Ph, R' = Me), in order to mimic the protein pocket of the O<sub>2</sub>-binding copper ion in DβM and PHM (two histidine residues, one methionine side chain).<sup>[13]</sup> So far, we have described the coordination behavior of [PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe)]<sup>-</sup> and its ditopic relative [pz<sub>3</sub>B-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Bpz<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe)]<sup>2-</sup> towards Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> ions.<sup>[13]</sup> With the aim of assessing more thoroughly the ligand field properties of [PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe)]<sup>-</sup> and the structural chemistry of its resulting coordination compounds, we have now prepared the corresponding homoleptic Fe<sup>II</sup> and Mn<sup>II</sup> complexes (**2**, **3**; Scheme 1). Herein we provide a detailed characterization of both molecules. Particular emphasis has been put on the temperature-dependence of both the spin state and the UV/vis spectrum of **2**. The main purpose of the Mn<sup>II</sup> complex **3** is to provide a system for comparison containing a divalent metal ion in a stable high-spin configuration.



## Results and Discussion

**Syntheses and Crystal Structure Determinations.** Both compounds **2** and **3** are readily available from the scorpionate ligand **1** and FeCl<sub>2</sub> or MnCl<sub>2</sub> in toluene at room temperature (Scheme 1). Irrespective of the stoichiometric ratio applied (i.e. 1:1 or 2:1), we always obtained complexes containing two ligand molecules per transition metal ion.

--- Scheme 1 here ---

Single crystals were grown from pentane/toluene (**2**) and hexane/benzene (**3**). Crystal data and details of the structure determinations are summarized in Table 1; selected metric parameters are listed in the figure captions.

--- Table 1 here ---

In the Fe<sup>II</sup> complex **2**, two borate ions act as tripodal tridentate ligands (Figure 1). Thus, the molecule adopts a C<sub>2</sub>-symmetric pseudo-octahedral structure with two sulfur and four nitrogen donors (bond angles about iron deviate by less than 4° from the ideal values of 90° and 180°).

--- Figure 1 here ---

An initially unexpected feature of the structure is its *cis*-configuration. We note, however, that the exclusive formation of *cis*-[ML<sub>2</sub>] has also been reported for complexes of Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, and Ni<sup>II</sup> with the related [*S,S,N*]-ligand [PhB(pz)(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.<sup>[9]</sup> The solid state structure of **2** was determined at *T* = -100 °C and 20 °C in order to see whether the metrical data give any indication of a spin-state change in this temperature interval (with regard to the the Fe-N bond lengths, a low-spin → high spin transition should lead to a ≈ 0.15 Å increase<sup>[14]</sup>). We observed Fe(1)-S(1) bond lengths of 2.312(1) Å (-100 °C) / 2.315(2) Å (20 °C) and average Fe-N bond lengths of 1.988(2) Å (-100 °C) / 1.990(2) Å (20 °C). These values compare well with the average Fe-S distance in the all-thioether complex [(PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] (2.303(5) Å<sup>[5]</sup>; *T* = -47 °C) on one hand and with the mean Fe-N bond length in [(PhB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] on the other (1.973(8) Å<sup>[15]</sup>; *T* = 20 °C). In the case of [(PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe], an effective magnetic moment  $\mu_{\text{eff}} = 1.5 \mu_{\text{B}}$  was measured for a powdered sample at 20 °C,<sup>[5]</sup> whereas the tris(pyrazol-1-yl)borate complex [(PhB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] is fully diamagnetic at room temperature.<sup>[15]</sup> Given this background, the crystal structure of **2** points toward a low-spin state of the molecule in the crystal lattice at temperatures of 20 °C and below.

Like the Fe<sup>II</sup> complex **2**, the Mn<sup>II</sup> complex **3** contains two ligand molecules establishing a pseudo-octahedral coordination sphere. In contrast to **2**, **3** exists in a centrosymmetric *trans*-configuration (Figure 2).

## --- Figure 2 here ---

The Mn(1)-S(1) bond (2.680(1) Å) is longer by 0.368 Å than the Fe(1)-S(1) bond of **2**, and a similar effect is observed for the metal-nitrogen bonds (**3**: 2.212(2) Å / 2.240(2) Å; **2**: 1.993(2) Å / 1.983(2) Å). The pronounced bond length elongations in **3** as compared to **2** are consistent with a  $d^5$  high-spin state of the metal center, as confirmed by SQUID measurements (cf. also [(HBpz<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mn]: mean Mn-N = 2.251(5) Å<sup>[16]</sup>).

In both complexes, **2** and **3**, the sulfur atoms are pyramidalized with sums of bond angles of 311.2(1)° (**2**) and 314.0(1)° (**3**).

**Mössbauer-, NMR- and UV/vis Spectroscopy.** Mössbauer spectra of **2** were taken at  $T = -193$  °C and 22 °C (Figure S1 in the SI). At both temperatures, the compound gives rise to a symmetric doublet with an isomer shift of  $\delta = 0.49$  mms<sup>-1</sup> (-193 °C) / 0.42 mms<sup>-1</sup> (22 °C) and a quadrupole splitting of  $\Delta E_Q = 0.56$  mms<sup>-1</sup> (-193 °C) / 0.55 mms<sup>-1</sup> (22 °C). Mössbauer spectra of a series of related tris(pyrazol-1-yl)borate complexes [(*p*-RC<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>B(pz<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] have been published by Reger et al. (pz<sup>Me</sup>: 3-methylpyrazol-1-yl).<sup>[17]</sup> The derivative with R = Ph undergoes a thermally induced spin-state crossover and contains a low-spin Fe<sup>II</sup> ion at -195 °C ( $\delta = 0.54$  mms<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 0.41$  mms<sup>-1</sup>) but high-spin Fe<sup>II</sup> at 22 °C ( $\delta = 1.00$  mms<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 3.66$  mms<sup>-1</sup>). In the light of these results and in accord with the conclusions drawn from the X-ray crystal structure analysis of **2**, the Mössbauer parameters of solid **2** are clearly indicative of Fe<sup>II</sup> ions in the low-spin state (for  $T \leq 22$  °C).

At room temperature, the <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2** in *d*<sub>8</sub>-toluene is characterized by broad signals with chemical shifts between 0 and 35 ppm. This observation suggests that **2** is not exclusively in its diamagnetic low-spin state, but that an energetically accessible, paramagnetic high-spin state is also populated to some extent. In line with that, the signal range decreases continuously upon cooling, until, at a temperature of -70 °C, reasonably well-resolved proton resonances were obtained in a spectral region characteristic of diamagnetic poly(pyrazol-1-yl)borate complexes. The most important features of the low-temperature spectrum are the following: (1) the integral ratio between the pyrazolyl- and the (methylthio)methyl protons is in accord with the proposed 2:1 stoichiometry. (2) The methylene protons B-CH<sub>2</sub>-S appear as two doublets (1.79 ppm, 1.57 ppm; <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.5 Hz) which clearly indicates that the Fe-S bonds are retained in solution. (3) Two signal sets (ratio 1:1) are observed for the pyrazolyl rings, but only one set of signals appears for the (methylthio)methyl groups.

This feature is consistent with a  $C_2$ -symmetrical *cis*-configuration of the complex as it has been found in the solid state. However, based on these data, a *trans*-configuration of **2** could only be ruled out if we assumed a low inversion barrier of the pyramidalized sulfur atom. The  $^{13}\text{C}$  NMR data are in full accord with the conclusions drawn from the proton NMR spectra.

Complex **2** possesses a blue color at room temperature both in solution and in the solid state. Corresponding bands in the visible region of the electronic spectrum appear at  $\lambda_{\text{max}} = 573$  nm and 404 nm with small extinction coefficients of  $\varepsilon = 35 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  and  $59 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectively. Upon heating, the intensity of both bands continuously decreases ( $T = 70$  °C:  $\varepsilon(573) = 14 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  and  $\varepsilon(404) = 24 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; Figure 3). A similar temperature dependence is also known for complexes  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2]$  containing two tris(pyrazol-1-yl)borate ligands L and has been attributed to the transition between the low-spin  $^1A_{1g}$  ( $t_{2g}^6e_g^{*0}$ ) state and the typically colorless or lightly colored high-spin  $^5T_{2g}$  ( $t_{2g}^4e_g^{*2}$ ) state.<sup>[18]</sup> Given this background and the small extinction coefficients, the two visible absorptions are assigned to the Laporte-forbidden, spin-allowed d-d transitions  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  (573 nm) and  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  (404 nm) in pseudo-octahedral **2** (Table 2). The all-sulfur complex  $[(\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3)_2\text{Fe}]^{[5]}$  exhibits the corresponding two absorptions at  $\lambda_{\text{max}} = 627$  nm ( $33 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ ) and 439 nm ( $56 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ;  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ ); the all-nitrogen complex  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]^{[19]}$  shows its  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  transition at  $\lambda_{\text{max}} = 525$  nm ( $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; re-measured in toluene) while the  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  transition is hidden underneath very intense metal-to-ligand charge transfer bands.

### --- Table 2 here ---

Assuming  $C = 4B$ , the crystal-field strengths  $D_q$  and the Racah parameter  $B$  were calculated using the equations (i)  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g} = 10 D_q - C$  and (ii)  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g} = 10 D_q - C + 16 B$ .<sup>[20, 21]</sup> These data, which are compiled in Table 2, suggest the following order of ligand-field strengths:  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]^- < [\text{PhB}(\text{pz})_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^- < [\text{PhB}(\text{pz})_3]^-$ .

**Characterization of magnetic properties.** Magnetic susceptibilities were determined both in solution (Evans NMR method<sup>[22, 23]</sup>) and in the solid state (SQUID measurements).

In the case of the  $\text{Mn}^{\text{II}}$  complex **3**, the expected  $d^5$  high-spin state was confirmed.

The magnetic properties of the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  species **2**, however, are more complicated. In  $d_8$ -toluene solution, we found a magnetic moment of  $2.4 \mu_B$  at 25 °C, which equals a number of unpaired electrons  $N$  of  $N = 1.6$ . Pure high-spin- ( $N = 4$ ) and low-spin ( $N = 0$ )  $\text{Fe}^{\text{II}}$  states are associated with magnetic moments of  $5.2 \mu_B$  and  $0.5 \mu_B$ , respectively.<sup>[17]</sup>

Bulk crystalline samples of **2** are diamagnetic at temperatures  $T \leq 22$  °C ( $\mu = 0.5 \mu_B$ ; Figure 4) as has already been deduced from X-ray crystallography and Mössbauer spectroscopy. Upon heating to approx. 90 °C,  $\mu$  increases continuously to a value of  $1.8 \mu_B$ . This is an indication for a temperature dependent high-spin  $\leftrightarrow$  low-spin transition above r. t.. In order to estimate  $T_{1/2}$ , the data were analysed assuming a gradual spin transition. The fit of  $\chi_{HS}$  vs.  $T$  is represented in the SI (Figure S2) with the used parameters indicated. If the above mentioned assumptions are appropriate,  $T_{1/2}$  is in the region of 180 °C. The magnetic moment of **2** in solution is somewhat higher, whereas in the solid state it is lower than the corresponding magnetic moment reported for the related complex  $[(\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3)_2\text{Fe}]^{[5]}$  ( $\text{CDCl}_3$  solution:  $\mu = 1.6 \mu_B$  (25 °C); solid state:  $\mu = 1.3 \mu_B$  (-73 °C),  $2.3 \mu_B$  (87 °C)). The tris(pyrazol-1-yl)borate complex  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$  is fully diamagnetic in  $\text{CHCl}_3$  at room temperature.<sup>[19]</sup>

**Electrochemical Measurements.** Cyclic voltammograms of **2** and the reference compound  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$  were measured with two different supporting electrolytes, i.e.  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  and  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (for plots of the cyclic voltammograms see Figures S3 and S4 in the SI). Data obtained with the  $\text{PF}_6^-$ -salt will be used for comparison with literature values of related complexes; redox potentials recorded on solutions containing the  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -salt are helpful for an assessment of counterion effects on key electrochemical parameters. The  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  redox transitions of **2** and  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$  are electrochemically reversible on the cyclic voltammetric timescale as evidenced by the following criteria: the current ratios  $i_{pc}/i_{pa}$  are constantly equal to 1, the current functions  $i_{pa}/v^{1/2}$  remain constant, and the peak-to-peak separations  $\Delta E$  are similar to the value found for the internal ferrocene standard. Along the sequence  $[(\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3)_2\text{Fe}] \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow [(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$  we find a continuous cationic shift of the Fe redox potential (Table 3), indicating that an increasing number of pyrazolyl donors leads to more electron-rich  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions.

--- Table 3 here ---

Moreover, we note that a change of the supporting electrolyte from  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  to  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  results in cationic shifts of the redox potentials of **2** and  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$  by 0.06 V and 0.07 V, respectively. This leads to the conclusion that counterion effects must not be neglected in the redox chemistry of both complexes even though the Fe centers are well-shielded from the surrounding solution by their octahedral ligand sphere.

**Conclusion**

With the synthesis of the [*N,N,S*] scorpionate  $[\text{PhB}(\text{pz})_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$ , the homologous series of smoothly varying ligands  $[\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3]^-$ ,  $[\text{PhB}(\text{pz})(\text{CH}_2\text{SMe})_2]^-$ ,  $[\text{PhB}(\text{pz})_2(\text{CH}_2\text{SMe})]^-$ , and  $[\text{PhB}(\text{pz})_3]^-$  has been completed.

Using the octahedral  $\text{Fe}^{\text{II}}$  complex  $[(\text{PhB}(\text{pz})_2(\text{CH}_2\text{SMe}))_2\text{Fe}]$  as a representative example, we have shown by X-ray crystallography, magnetic measurements, cyclic voltammetry, and various spectroscopic techniques that a gradual fine-tuning of key physical parameters (e.g. redox potentials, spin state, UV-vis absorptions) is possible by choice of the ligand with the best-suited donor set.

## Experimental

General considerations: All reactions and manipulations of air-sensitive compounds were carried out in dry, oxygen-free nitrogen or argon using standard Schlenk ware. Solvents were freshly distilled under argon from Na-benzophenone (toluene) or Na/Pb alloy (pentane, hexane). UV/vis: Varian Cary 50 Scan UV-Visible Spectrophotometer; Mössbauer: own construction, TU München; Magnetic Measurements: Quantum-Design-MPMSR-XL-SQUID-Magnetometer; NMR: Bruker AMX 400, Bruker AMX 250, Bruker DPX 250 spectrometers.  $^{11}\text{B}$  NMR spectra are reported relative to external  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Abbreviations: d = doublet, m = multiplet, br = broad. Compound **1** was synthesized according to a literature procedure.<sup>[13]</sup>

**Synthesis of 2.** **1** (0.071 g; 0.22 mmol) and  $\text{FeCl}_2$  (0.030 g; 0.24 mmol) were suspended in toluene (25 mL). The reaction mixture was stirred for 6 d at r. t.. After centrifugation, the blue-grey supernatant was evaporated to dryness *in vacuo* to give a dark purple microcrystalline solid. Dark blue single crystals were obtained by slow diffusion of pentane into a toluene solution of **2**. Yield 0.050 g (0.08 mmol, 73 %).  $^1\text{H}$ -NMR ( $d_8$ -toluene, 250.1 MHz,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7.80 (m, 4H, PhH), 7.64 (br, 2H, pzH-3 or 5), 7.57-7.41 (m, 8H, PhH, pzH-3 or 5), 7.36, 6.75 ( $2 \times$  br,  $2 \times$  2H, pzH-3',5'), 6.05 (br, 2H, pzH-4), 5.92 (br, 2H, pzH-4'), 1.79, 1.57 ( $2 \times$  d,  $2 \times$  2H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.5$  Hz,  $\text{BCH}_2$ ), 0.79 (br, 6H,  $\text{SCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $d_8$ -toluene, 62.9 MHz,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  149.0 (pzC-3 or 5), 147.4 (pzC-3' or 5'), 145.2 (PhC-*i*), 139.1 (pzC-3 or 5), 137.8 (pzC-3' or 5'), 134.7, 128.0, 128.0 (PhC), 106.8 (pzC-4'), 106.4 (pzC-4), 24.3 (br,  $\text{BCH}_2$ ), 21.4 ( $\text{SCH}_3$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $d_8$ -toluene, 80.3 MHz,  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  -0.2 ( $h_{1/2} = 1900$  Hz). UV/vis (toluene;  $293\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 573 (35), 404 nm ( $59\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{FeN}_8\text{S}_2$  [622.21]: C, 54.05; H, 5.18; N, 18.01. Found: C, 54.10; H, 5.32; N, 17.98.

**Synthesis of 3.** **1** (0.100 g; 0.31 mmol) and  $\text{MnCl}_2$  (0.020 g; 0.16 mmol) were suspended in toluene (15 mL). The reaction mixture was stirred for 6 d at r. t.. After centrifugation, the pale yellow supernatant was evaporated to dryness *in vacuo* to give a colorless solid foam. Colorless single crystals were obtained by slow diffusion of hexane into a benzene solution of **3**. Yield 0.019 g (0.03 mmol, 20 %). Anal. Calcd for  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{MnN}_8\text{S}_2$  [621.30]: C, 54.13; H, 5.19; N, 18.04. Found: C, 54.08; H, 5.37; N, 18.13.

**Crystal structure determinations of 2 and 3.** Data collection was performed on a Stoe-IPDS-II two-circle-diffractometer with graphite-monochromated MoK $\alpha$  radiation. An empirical absorption correction with the MULABS<sup>[24]</sup> option in the program PLATON<sup>[25]</sup> was performed. The structure was solved by direct methods<sup>[26]</sup> and refined with full-matrix least-squares on  $F^2$  using the program SHELXL97<sup>[27]</sup>. Hydrogen atoms were placed on ideal positions and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. CCDC reference numbers: XX (2;  $T = -100$  °C), XX (2;  $T = 20$  °C), XX (3).

**Magnetic measurements** were performed on a Quantum-Design-MPMSR-XL-SQUID-Magnetometer in a temperature range from -268 to 27 °C. All measurements were carried out at two field strengths (0.2 and 0.5 T) in the settle mode. The data were corrected for the magnetisation of the sample holder and diamagnetic corrections were estimated using Pascal's constants.

**Mössbauer spectra** have been recorded using a conventional Mössbauer spectrometer operating in the constant acceleration mode. The sample was placed in an Oxford bath cryostat.

**Electrochemical Measurements:** All measurements were performed with an EG&G Princeton Applied Research 263A potentiostat on carefully dried (CaH<sub>2</sub>) and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions containing 0.05 M [Bu<sub>4</sub>N][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] or 0.10 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] as supporting electrolyte. A 2 mm diameter Pt-disc working electrode was used for **2** and a 3 mm GC-disc working electrode for **3**. The experiments were performed with scan rates between 0.2 Vs<sup>-1</sup> and 0.05 Vs<sup>-1</sup>; reported values were recorded with a scan rate of 0.1 Vs<sup>-1</sup> and referenced against internal ferrocene.

**Acknowledgement.** This research was generously supported by the *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (DFG) and the *Fonds der Chemischen Industrie* (FCI). K.R. wishes to thank the *Degussa Stiftung* for a Ph. D. grant. The authors would like to thank K. Achterhold (TU München) for the acquisition of the Mössbauer spectra.

**Supporting Information Available.** Crystallographic data of **2** and **3** in CIF format; Mössbauer spectra of **2** at -193 °C and 22 °C; fit of  $\gamma_{HS}$  versus  $T$  of **2** with the used parameters indicated; cyclic voltammograms of **2** and  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$ . This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.



**References**

- [1] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- [2] S. Trofimenko, *Scorpionates - The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [3] S. Trofimenko, *Polyhedron* **2004**, *23*, 197-203.
- [4] P. Ge, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8406-8407.
- [5] C. Ohrenberg, P. Ge, P. Schebler, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 749-754.
- [6] C. Ohrenberg, M. M. Saleem, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, A. K. Verma, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1996**, 1081-1082.
- [7] C. Ohrenberg, C. G. Riordan, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 301-311.
- [8] P. J. Schebler, C. G. Riordan, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4754-4755.
- [9] S.-J. Chiou, P. Ge, C. G. Riordan, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **1999**, 159-160.
- [10] S.-J. Chiou, J. Innocent, C. G. Riordan, K.-C. Lam, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4347-4353.
- [11] C. Ohrenberg, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4276-4283.
- [12] K. Fujita, A. L. Rheingold, C. G. Riordan, *Dalton Trans.* **2003**, 2004-2008.
- [13] K. Ruth, H. Vitze, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, **2008**, submitted.
- [14] R. A. Binstead, J. K. Beattie, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1481-1484.
- [15] Y. Sohrin, H. Kokusen, M. Matsui, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3928-3924.
- [16] T. Kitano, Y. Sohrin, Y. Hata, H. Kawakami, T. Hori, K. Ueda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3564-3571.
- [17] D. L. Reger, J. R. Gardinier, W. R. Gemmill, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2303-2316.
- [18] D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1852-1866.
- [19] J. P. Jesson, S. Trofimenko, D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3158-3164.
- [20] R. A. D. Wentworth, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 709-714.
- [21] J. C. Dabrowiak, P. H. Merrell, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1979-1988.

- [22] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [23] E. M. Schubert, *J. Chem. Edu.* **1992**, *69*, 62.
- [24] R. H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, *A51*, 33-38.
- [25] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.
- [27] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.

**Figure Captions:**

**Figure 1.** Molecular structure of **2** in the solid state; displacement ellipsoids at the 50 % probability level. The H atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Fe(1)-N(12) 1.993(2), Fe(1)-N(22) 1.983(2), Fe(1)-S(1) 2.312(1); N(12)-Fe(1)-N(12<sup>#</sup>) = 88.0(1), N(12)-Fe(1)-N(22) 89.7(1), N(12)-Fe(1)-N(22<sup>#</sup>) 91.6(1), N(12)-Fe(1)-S(1) 91.1(1), N(12)-Fe(1)-S(1<sup>#</sup>) 177.7(1), N(22)-Fe(1)-N(22<sup>#</sup>) = 178.1(1), N(22)-Fe(1)-S(1) 86.3(1), N(22)-Fe(1)-S(1<sup>#</sup>) 92.4(1), S(1)-Fe(1)-S(1<sup>#</sup>) = 90.0(1), B(1)···Fe(1)···B(1<sup>#</sup>) 167.3; B(1)-N(11)-N(12)-Fe(1) 13.2(3), B(1)-N(21)-N(22)-Fe(1) 1.5(3), B(1)-C(1)-S(1)-Fe(1) 19.7(2). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #: -x+1, y, -z+3/2.

**Figure 2.** Molecular structure of **3** in the solid state; displacement ellipsoids at the 50 % probability level. The H atoms have been omitted for clarity. Selected bond lengths (Å), bond angles (deg), and torsion angles (deg): Mn(1)-N(12) 2.212(2), Mn(1)-N(22) 2.240(2), Mn(1)-S(1) 2.680(1); N(12)-Mn(1)-N(22) 85.3(1), N(12)-Mn(1)-N(22<sup>#</sup>) 94.7(1), N(12)-Mn(1)-S(1) 85.1(1), N(12)-Mn(1)-S(1<sup>#</sup>) 94.9(1), N(22)-Mn(1)-S(1) 81.7(1), N(22)-Mn(1)-S(1<sup>#</sup>) 98.4(1); B(1)-N(11)-N(12)-Mn(1) -6.1(3), B(1)-N(21)-N(22)-Mn(1) -23.7(3), B(1)-C(1)-S(1)-Mn(1) -9.4(2). Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #: -x+1, -y+1, -z.

**Figure 3.** Variable temperature electronic spectrum of **2** in toluene ( $c = 14.38 \text{ mmolL}^{-1}$ ).

**Figure 4.** Plot of  $\mu_{\text{eff}}$  vs.  $T$  for the Fe<sup>II</sup> complex **2**.

**Scheme 1.** Syntheses of the [*N,N,S*] scorpionate complexes **2** and **3**.<sup>a</sup>

<sup>a</sup> (i) toluene, r.t., 6d.

**Table 1.** Crystal Data and Structure Refinement Details for **2** and **3**.

Compound	<b>2</b>	<b>3</b>
formula	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> FeN <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> B <sub>2</sub> MnN <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
<i>fw</i>	622.21	621.30
color, shape	violet, block	colorless, block
temp (°C)	-100(2)	-100(2)
radiation	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073 Å
cryst syst	monoclinic	triclinic
space group	<i>C2/c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.213(2)	8.1117(10)
<i>b</i> (Å)	12.035(2)	9.9384(11)
<i>c</i> (Å)	20.466(4)	10.4617(12)
$\alpha$ (°)	90	118.021(8)
$\beta$ (°)	100.44(3)	91.820(10)
$\gamma$ (°)	90	95.970(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2958.4(10)	737.36(15)
<i>Z</i>	4	1
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.397	1.399
<i>F</i> (000)	1296	323
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0.685	0.623
crystal size (mm)	0.21 × 0.18 × 0.17	0.12 × 0.11 × 0.09
no. of rflns collected	14526	8463
no. of indep rflns ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	2782 (0.0698)	2744 (0.0655)
data/restraints/params	2782/0/187	2744/0/188
<i>GOOF</i> on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.044	1.024
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0.0440, 0.0983	0.0388, 0.0905
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0630, 0.1044	0.0534, 0.0950
largest diff peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )	0.449/-0.361	0.696/-0.313

**Table 2.** Electronic Spectra of  $[(\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3)_2\text{Fe}]^a$ , **2**<sup>b</sup>, and  $[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]^b$ .<sup>a</sup>  $\text{CHCl}_3$ , <sup>b</sup> toluene.

	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ [nm]	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ [nm]	$D_q$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$[(\text{PhB}(\text{CH}_2\text{SMe})_3)_2\text{Fe}]$	627	439	1766	427
<b>2</b>	573	404	1928	456
$[(\text{PhB}(\text{pz})_3)_2\text{Fe}]$	530	--	--	--

**Table 3.** Electrochemical Data of [(PhB(CH<sub>2</sub>SMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe], **2**, and [(PhB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs. FcH/FcH<sup>+</sup> measured at a scan rate of 0.10 V s<sup>-1</sup>.<sup>a</sup> [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>], <sup>b</sup> [Bu<sub>4</sub>N][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

	$E_{1/2}$ [V] <sup>a</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>a</sup>	$E_{1/2}$ [V] <sup>b</sup>	$\Delta E$ [mV] <sup>b</sup>
[(PhB(CH <sub>2</sub> SMe) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe]	0.09	96	--	--
<b>2</b>	-0.16	77	-0.22	72
[(PhB(pz) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Fe]	-0.29	80	-0.36	70

Figure 1

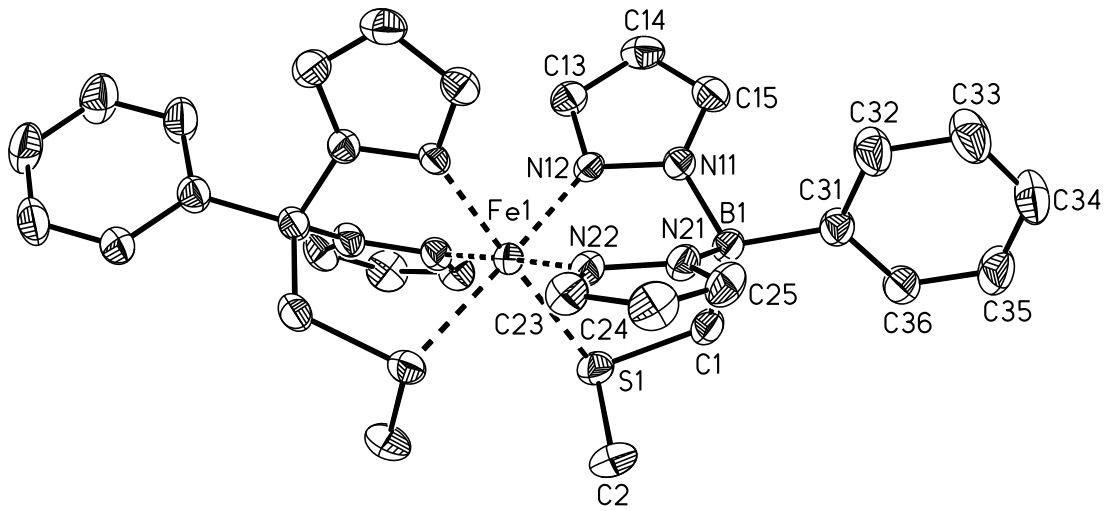


Figure 2

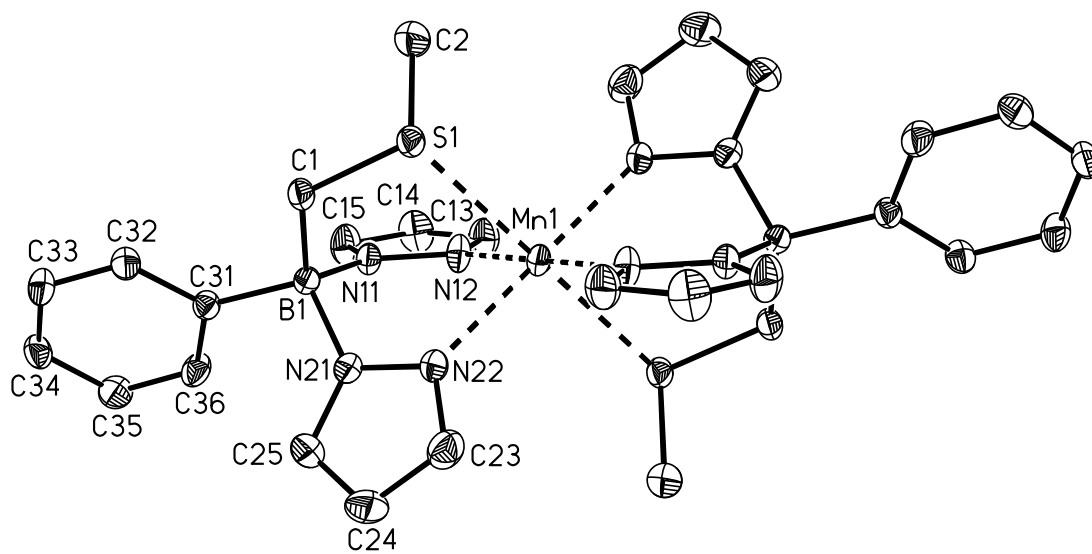




Figure 3

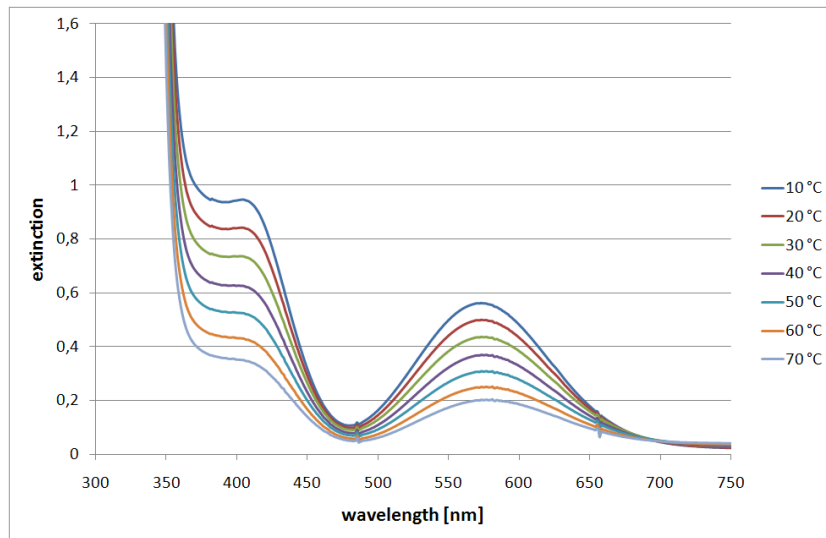
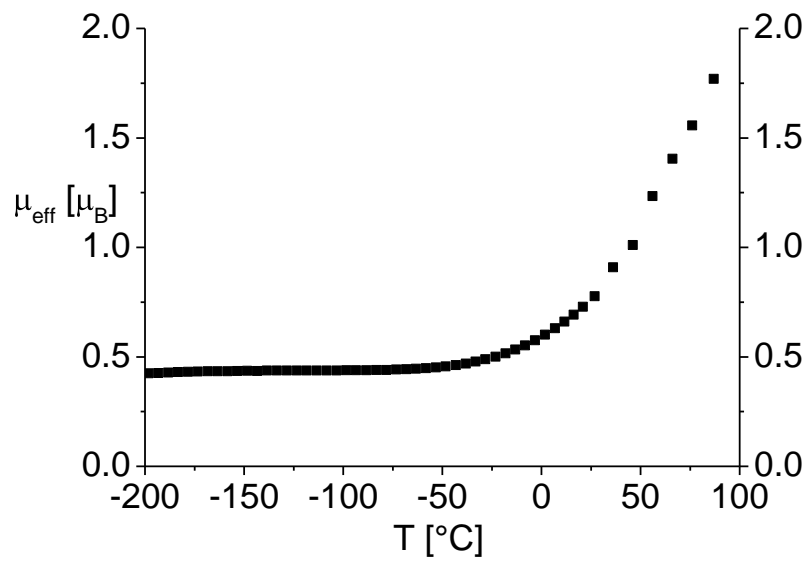
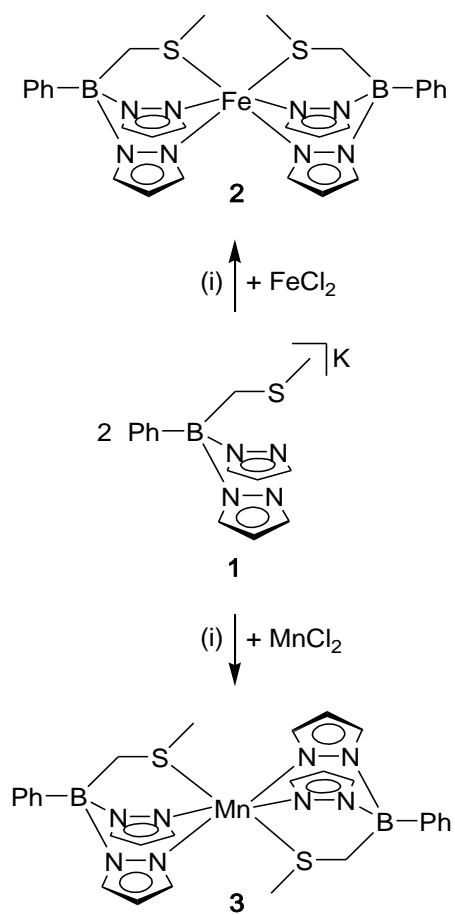


Figure 4



Scheme 1

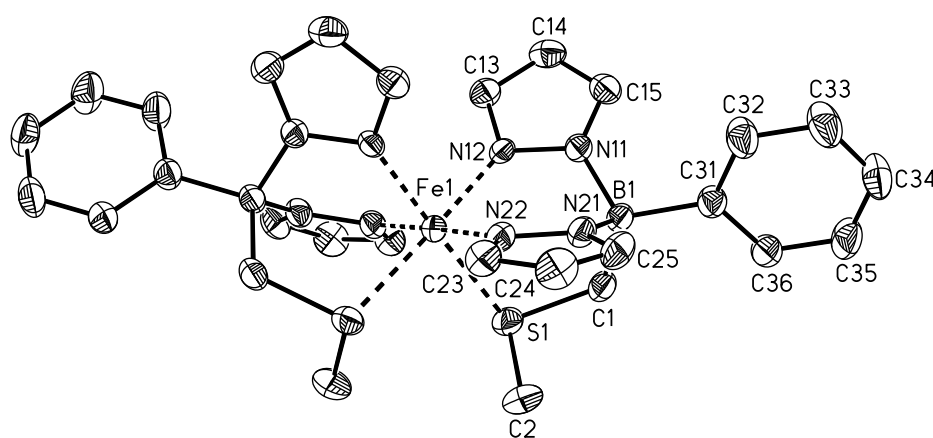


*For Table of Contents Use Only*

**Synthesis, Molecular Structure, and Physical Properties of the Complexes  
[(PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe))<sub>2</sub>M] (M = Mn<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>; pz = pyrazol-1-yl) Containing a Novel  
[N,N,S]-Heteroscorpionate Ligand**

Kai Ruth, Sandor Tüllmann, Michael Bolte, Hans-Wolfram Lerner, Birgit Weber, Max Holthausen, Matthias Wagner

*Summary:* Two transition metal complexes [L<sub>2</sub>M] (M = Fe<sup>II</sup> (**2**), Mn<sup>II</sup> (**3**)) of the novel [N,N,S] scorpionate ligand L = [PhB(pz)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>SMe)]<sup>-</sup> have been synthesized and characterized by X-ray crystallography, magnetic measurements, cyclic voltammetry, and various spectroscopic techniques.



## 8 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Å	Ångström
Ad	Adamantyl-
Ar	Aryl-
bzw.	beziehungsweise
COG	Schwerpunkt (Center of gravity)
$\delta$	chemische Verschiebung in der NMR-Spektroskopie [ppm]
eq.	Äquivalent(e)
g	Gramm
h	Stunden
Hpz	Pyrazol
Hz	Hertz
K	Kelvin
Me	Methyl-
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mmol	Millimol
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl-
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Phenyl-
ppm	parts per million
py	Pyridyl-

pz	Pyrazolyl-
R	beliebiger Rest (wenn nicht näher spezifiziert)
RT	Raumtemperatur
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device (supraleitende Quanteninterferenzeinheit)
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Butyl-
THF	Tetrahydrofuran
vgl.	vergleiche
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel

## 9 Lebenslauf

### Persönliche Informationen

Name: Kai Ruth  
Adresse: Bogenstraße 36  
63457 Hanau  
Geburtsdatum und Geburtsort: 25.12.1974, Hanau  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

### Schulischer Bildungsweg

1981 – 1985 Grundschule Bruchköbel-Roßdorf / Hanau-Wolfgang  
1985 – 1991 Lindenau-Schule Hanau-Großauheim, integrierte Gesamtschule  
1991 – 1994 Ludwig-Geissler-Schule Hanau, berufliches Gymnasium  
Schwerpunkt Chemietechnik, Allgemeine Hochschulreife

### Wehrersatzdienst

1994 – 1995 Zivildienst, Zivildienststelle Stadtverwaltung Langenselbold,  
Individuelle Schwerstbehindertenbetreuung (ISB)

### Berufliche Ausbildung

1995 – 1998 Ausbildung zum Chemielaboranten in der Degussa AG am  
Standort Wolfgang, vorzeitige Abschlussprüfung durch die  
Industrie- und Handelskammer Hanau-Gelnhausen-Schlüchtern

---

## Hochschulstudium

- 1998 – 2004      Grundstudium und Hauptstudium im Fach Diplom-Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main  
Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Wagner zum Thema 'Entwicklung und Synthese neuartiger Heteroskorpionat-Liganden', Studienabschluss: Diplom-Chemiker
- seit 2005      Anfertigung einer Dissertation zum Thema 'Entwicklung und Darstellung von Monooxygenase-Modellsystemen auf der Basis neuartiger schwefelhaltiger Skorpionatliganden' im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Wagner

## Stipendien

- 04/ - 09/2001      STIBET-Stipendium des DAAD (Betreuung ausländischer Studierender)
- 01/ - 12/2007      Doktoranden-Stipendium der Degussa Stiftung

## Engagement in der Öffentlichkeitsarbeit

Mitwirkung an den Experimental-Vorlesungen von Prof. Dr. Matthias Wagner

## Tätigkeiten neben dem Studium

Finanzierung des Studiums als privater Nachhilfelehrer im Fach Chemie für Schüler der gymnasialen Oberstufe und als Tanzlehrer der Tanzschule Berné in Hanau



## Weitere Qualifikationen

EDV: Administrator-Tätigkeit für den Arbeitskreis Wagner

Einrichtung und Betreuung der Hardware und der Netzwerke (LAN und W-LAN), Installation und Pflege von Software (Windows XP, Microsoft Office, ChemDraw, Diamond, WinSCP, MestRe-C, TopSpin, SciFinder)

Maschinenschreiben

## 10 Dank

Bei Prof. Dr. Matthias Wagner möchte ich mich für die Betreuung meiner Arbeit bedanken und für die Forschungsfreiheit, welche es mir ermöglichte, auch eigene Wege erfolgreich zu beschreiten. Hans-Wolfram Lerner danke ich für die zahlreichen Diskussionen sowohl auf fachlichem als auch fachfremden Terrain. Unbedingt zu erwähnen ist an dieser Stelle auch Max C. Holthausen und sein Arbeitskreis, der einigen Veröffentlichungen mit seinen Berechnungen den wichtigen letzten Schliff verliehen hat.

Darüber hinaus danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Wagner, auch den hier nicht aufgeführten, für die schönen Zeiten und die immerwährende Unterstützung in schwierigen Tagen.

Den guten Start im Arbeitskreis habe ich den Senior-Scientists Monika Haberecht, Matthias Scheibitz, Fan Zhang, Alireza Haghiri und Theresa Kückmann zu verdanken. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang Susanne Bieller und Günter Margraf, mit denen mich eine tiefe Freundschaft verbindet.

Viel Glück hatte ich, mit einigen meiner Kommilitonen zusammenzuarbeiten. Mit Franz Dornhaus, Tonia Kretz und Julia Heilmann war ich immer von Menschen umgeben, mit denen man viele Erfahrungen während des Studiums geteilt hat.

Vor allem aber sind mir die Junior-Scientists, welche mittlerweile alles gestandene Naturwissenschaftler geworden sind so ans Herz gewachsen, als wären sie in meinem Semester gewesen. Danke Linda Kaufmann, Kerstin Kunz, Andreas Lorbach, Thorsten Morawitz, Manuela Müller, Sebastian Scheuermann und Jan Schnorr. Besonderen Dank an Hannes Vitze für das Elektrysieren meiner Moleküle und an David Eckensberger, ich hätte mir keinen besseren Laborpartner wünschen können.

Die Zeit mit dem besten Post-Doc Alejandro Sanchez Perucha und der unvergleichlichen Chef-Praktikantin Anna Schnurr war in jedem Fall zu kurz.

Michael Bolte möchte ich dafür danken, dass er sich in Geduld geübt und mir jeden Kristall aufgespannt hat. Dr. Birgit Weber gebührt mein Dank für die SQUID-Messungen und die Mößbauer Messungen an meinem Eisenkomplex.

Daneben muss auch Robert E. Dinnebier Erwähnung finden, der mir mit seinen Pulvermessungen meine erste Veröffentlichung mit ermöglichte.

Ingeborg Sänger, Frauke Schödel, Gabi Otto, Monika Machner, Birgit Dissinger und Martina Nuhn danke ich für die organisatorische Unterstützung.

Danke an Herrn Dr. Zimmermann, dessen Großzügigkeit mich immer wieder beschämte, und an Herrn Olbrich, der dafür gesorgt hat, dass immer alle NMR-Signale gefunden wurden. Daneben danke ich allen Mitarbeitern der Chemischen Institute, die in irgendeiner Form an dieser Arbeit beteiligt waren.

Bei meinen Eltern und Großeltern möchte ich mich für die große Unterstützung bedanken, die es mir ermöglichte, diesen Grad der Ausbildung zu erreichen.