

1.7 Zusammenfassung

Durch ihre hohe Ringspannung und der damit verbundenen Aktivierung der C≡C-Dreifachbindung eignen sich insbesondere Cycloheptine aber auch Cyclooctin dazu, Kupfer(I)-Verbindungen zu stabilisieren. Cycloalkine mit weniger als sieben C-Atomen im Ring sind zu reaktiv, um als stabile Liganden eingesetzt werden zu können. In dieser Dissertation wurde die systematische Arbeit, das cyclische Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (tmtch) als Lewis-Base zur Komplexierung von Kupfer(I)-Verbindungen einzusetzen, weiter fortgeführt. Dabei wurde besonders das Gebiet der einkernigen Kupfer(I)-Cycloheptin-Komplexe bearbeitet. Diese konnten vor allem durch den Einsatz von unterschiedlichen Aminen und Phosphanen erhalten werden. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Darstellung und Strukturuntersuchung von neuartigen Kupfer(I)-Komplexen mit Cyclooctin als Lewis-Base. Es wurden zehn Kupfer-Cyclooctin-Komplexe synthetisiert (Abb. 78). Von neun dieser Komplexe konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Im einzelnen wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

Die oligomeren Kupfer(I)-halogenid-Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]_n$ [tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin; X = Cl, Br, I] reagieren mit Trimethylphosphan bzw. den N-haltigen Lewis-Basen Ammoniak, Anilin, Pyridin und Diethylamin unter Bildung der einkernigen Verbindungen $[\text{CuX}(\text{N-Base})(\text{tmtch})]$ (**9a**: X = Cl, Base = Ammoniak; **9b**: X = Cl, Base = Anilin; **9c**: X = Cl, Base = Pyridin; **9d**: X = Cl, Base =

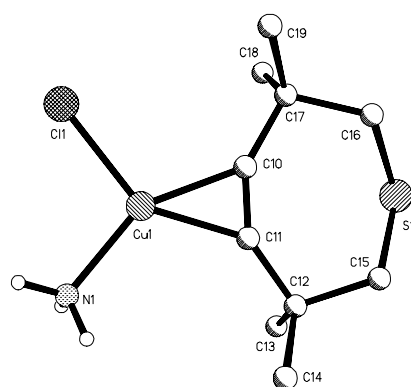


Abbildung 70: Molekülstruktur von $[\text{CuCl}(\text{NH}_3)(\text{tmtch})]$ (**9a**)

Diethylamin; **9e**: X = Br, Base = Diethylamin; **9f**: X = I, Base = Diethylamin) und $[\text{CuX}(\text{PMe}_3)(\text{tmtch})]$ (**10a**: X = Cl; **10b**: X = Br). Von allen Verbindungen (mit Ausnahme von **9b**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Es zeigte sich, daß trigonal-planar koordinierte, einkernige Komplexe vorliegen; die C≡C-Dreifachbindung (123.7 pm) liegt dabei in der Koordinationsebene. Es wird eine starke Cu(I)-Alkin-Wechselwirkung mit zwei leicht

unterschiedlichen Cu-C Bindungslängen gefunden: einem kürzeren Abstand zum Kohlenstoffatom in trans-Position zur N- oder P-Base und einem längeren Abstand zum C-Atom in trans-Position zum Halogenid-Liganden. Erstaunlicherweise bildet das kleinste Amin (NH_3) die kürzeste Bindung zum Cu(I)-Ion aus (Abb. 70) und nicht die stärkste Base (NHET_2) bzw. das Amin mit der besten Rückbindungsfähigkeit (Pyridin).

Ferner wurden die Strukturen der bekannten und häufig als Edukte für weitere Synthesen eingesetzten Komplexe $[\text{CuX}(\text{tmtch})]$ (**5**: $\text{X} = \text{Cl}$, **6**: $\text{X} = \text{Br}$) ebenfalls röntgenographisch bestimmt (Einkristall- und Pulvermethoden). Die bisherige Annahme, die Komplexe $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]$ (**5**) und $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ (**6**) würden im festen Zustand immer als Dimer vorliegen, erwies sich als falsch. Die Komplexe **5** (Abb. 72) und **6** (Abb. 73) bilden eine einfache polymere Kette, wenn man aus Dimethylsulfid/*n*-Hexan kristallisiert. Die polymeren

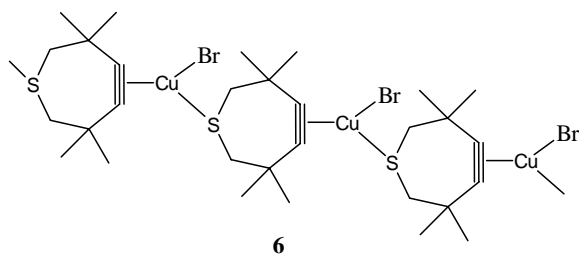


Abbildung 73: Ausschnitt aus der Polymerkette von catena- $[\text{CuBr}(\text{tmtch})]$ (**6**)

Strukturen bilden sich jeweils über eine Kupfer-Schwefel-Bindung aus, wobei im Komplex **6** alle Kupferatome trigonal-planar umgeben sind und im Komplex **5** neben den trigonal-planar koordinierten auch noch verzerrt tetraedrisch umgebene Kupferatome vorkommen. Kristallisiert man dagegen **5** aus Chloroform, entsteht das bekannte dimere Molekül $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_2$. Der polymere Komplex $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n \cdot 2 \text{ THF}$ (**8**) (Abb. 71), in dem ein Kupfer zu Alkin-Verhältnis von 3:2 vorliegt, zeigt ebenfalls zwei unterschiedlich koordinierte Cu-Zentren. Die Kupferatome, die von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung eines tmtch-Liganden umgeben sind, besitzen eine

trigonal-planare Koordination und die Kupferatome, die Schwefel in der Koordinationssphäre besitzen, sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Cyclooctin (coct) (**2**) reagiert mit äquimolaren Mengen der Kupfer(I)-halogenide CuCl , CuBr , CuI zu den zweikernigen Komplexen $[\text{CuX}(\text{coct})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**11a**), $\text{X} = \text{Br}$ (**11b**) bzw. $\text{X} = \text{I}$ (**11c**)). Röntgenstrukturanalysen von allen drei Komplexen **11a-11c**

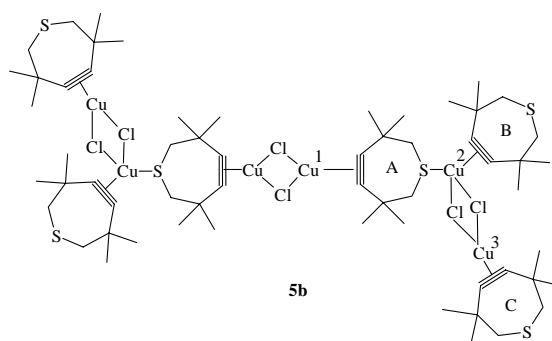


Abbildung 72: Ausschnitt aus der verzweigten polymeren Kette von $[\text{CuCl}(\text{tmtch})]_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (**5b**)

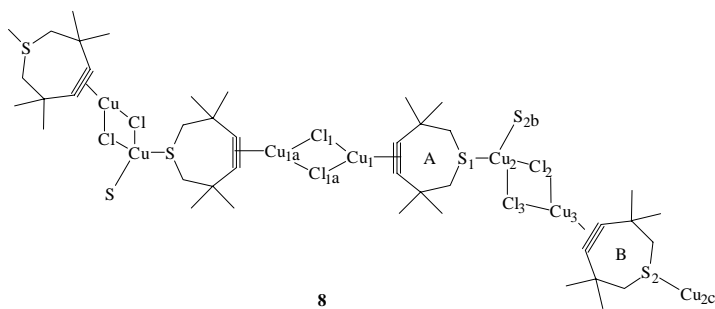
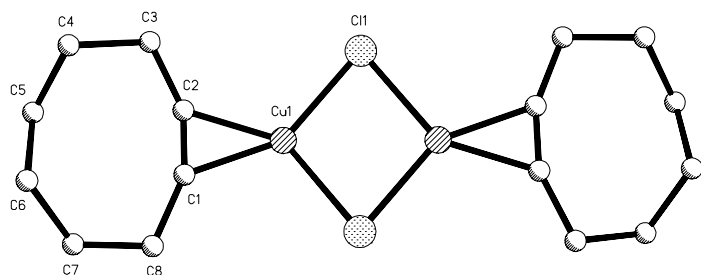


Abbildung 71: Bau des zentrosymmetrischen Moleküls $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{tmtch})_2]_n$ ohne THF Kristallsolvens (**8**)

zeigen, daß die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung in der Reihenfolge der Halogenid-

Abbildung 74: Molekülstruktur von **11a**

Anionen $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ abnimmt. Der kovalente Bindungsanteil in der Cu-X Bindung steigt erwartungsgemäß vom Chloro- zum Iodo-Komplex an. Die Komplexe **11a-11c** (Abb. 74) sind isostrukturell und besitzen

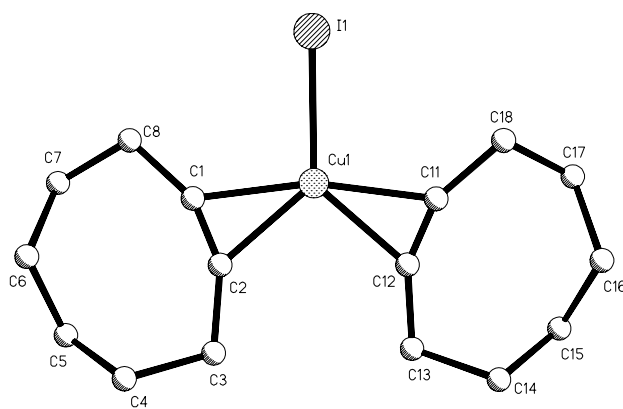
den gleichen Bau wie die zweikernigen Komplexe $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-Alkin})]_2$. Die Kupferzentren sind trigonal-planar von zwei Halogeno-Liganden und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyclooctins umgeben, wobei die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung im wesentlichen in der Cu, X, X-Ebene liegen. Osmometrische Molmassenbestimmungen in Chloroform ergeben, daß die Komplexe **11a-11c** auch in Lösung dimer vorliegen. In dem gut koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril dagegen werden die Halogenobrücken gespalten und die Komplexe liegen als Monomere vor.

Ausgehend von den zweikernigen Komplexen **11a-11c** konnten, entgegen der Annahme, daß Kupfer(I)-Verbindungen mit zwei nichtverbrückten Alkinfunktionen an einem Kupferzentrum instabil sind, durch Umsetzungen mit weiterem Cyclooctin die mononuklearen Bis(cyclooctin)-Komplexe

$[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ (X = Cl (**14a**), X = Br (**14b**) bzw. X = I (**14c**)) dargestellt werden (Abb. 75). Die

röntgenographischen Untersuchungen der Komplexe **14a-14c** ergaben, daß die monomeren Komplexe isotyp gebaut

sind. Das Kupferion ist trigonal-planar von dem Halogen und den zwei Alkinen umgeben, wobei die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen, das Kupferion und der Halogeno-Ligand weitestgehend in einer Ebene liegen. Die Alkin-Kupfer-Bindungen sind deutlich schwächer als in den dimeren Ausgangsverbindungen. Die Bindungslängen variieren von 206.1 bis 207.9 pm, wobei kein merklicher Einfluß des Halogenid-Liganden auf die Stärke der Kupfer-Alkin-Bindung festzustellen ist. Die schwächere Koordination der Cyclooctine in den Komplexen **14a-14c** macht sich auch

Abbildung 75: Molekülstruktur der Verbindung $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**)

im Verhalten der Verbindungen im Vakuum bemerkbar. Durch Erwärmen (50 °C) der monomeren Komplexe im Vakuum (0.1 Torr) wird ein Cyclooctinligand abgespalten und man erhält die dimeren Komplexe **11a-11c**. Ein weiterer einkerniger Cyclooctin-Komplex $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**) wurde durch die Umsetzung von **11b** mit Natriumacetylacetonat dargestellt. Die leichtflüchtige Verbindung besitzt die gleiche Struktur wie die Cycloheptin-Verbindung $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{tmtch})]$. Der Komplex (**19**) (Abb.

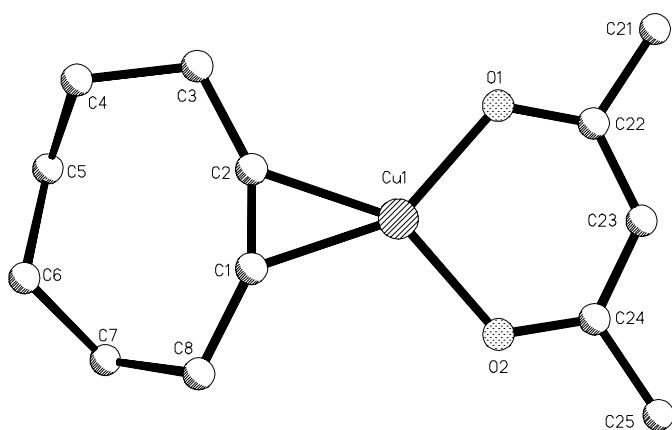


Abbildung 76: Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**)

76) besitzt den kürzesten $\text{Cu}-\eta^2$ - $(\text{C}\equiv\text{C})$ -Abstand, der in einer Cyclooctin-Kupfer(I)-Verbindung bisher gefunden wurde. Der stark basische Chelatligand und das Cyclooctin umgeben das Kupferzentrum trigonal-planar. Die Atome der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung liegen dabei in der Ebene, die aus dem Kupferatom und den beiden Sauerstoffatomen gebildet wird.

Die zweikernig Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) (Abb. 77) konnte durch Substitution eines Cyclooctins in **11b** durch Triphenylphosphan erhalten werden. Die Kristallstrukturbestimmung von **18** zeigt, daß zwei unterschiedlich koordinierte Kupferatome in dieser Verbindung vorliegen. Das eine Kupferatom ist trigonal-planar

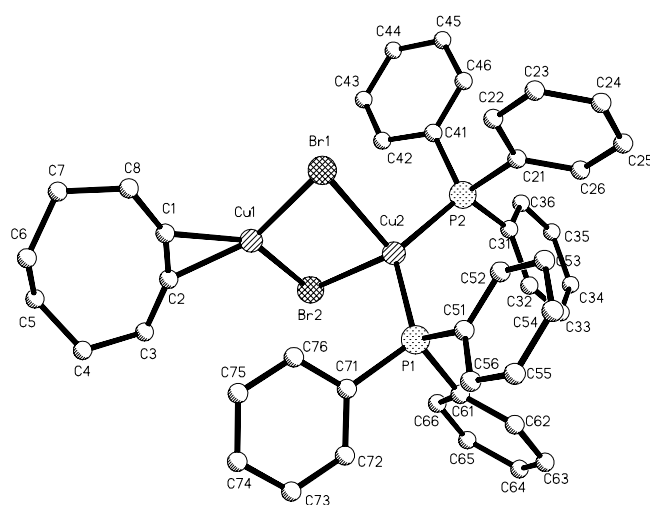


Abbildung 77: Asymmetrische Einheit des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 1.2$ Cyclopentan (**18**) ohne Kristallsolvens

von der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und zwei verbrückenden Bromatomen umgeben und das andere Kupferatom ist tetraedrisch von den zwei verbrückenden Bromatomen und zwei Triphenylphosphan-Liganden koordiniert. Man findet zwei unterschiedliche $\text{Cu}-\text{Br}$ -Abstände, wobei am tetraedrisch koordinierten Kupfer um 20.6 pm größere Bindungslängen beobachtet werden.

Durch den Austausch eines Cyclooctin-Liganden im Komplex **11b** gegen das Cycloheptinmolekül tmtch (**1**) gelang die Darstellung eines Komplexes, in dem erstmals zwei verschiedene Cycloalkine in einem Komplex vorkommen. Im Komplex **15** (Abb. 79) liegen die Alkine tmtch (**1**) und coct (**2**) im Verhältnis 1:1 vor. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, baut die Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) im festen Zustand eine polymere Kette auf. Die $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]$ -Einheiten werden dabei über die Thioetherfunktion des tmtch-Liganden und dem thiophilen Cu(I)-Ion, welches von dem Cyclooctin koordiniert wird, miteinander verbunden. Es liegen so wie im Komplex **18** zwei unterschiedlich koordinierte Kupferatome vor.

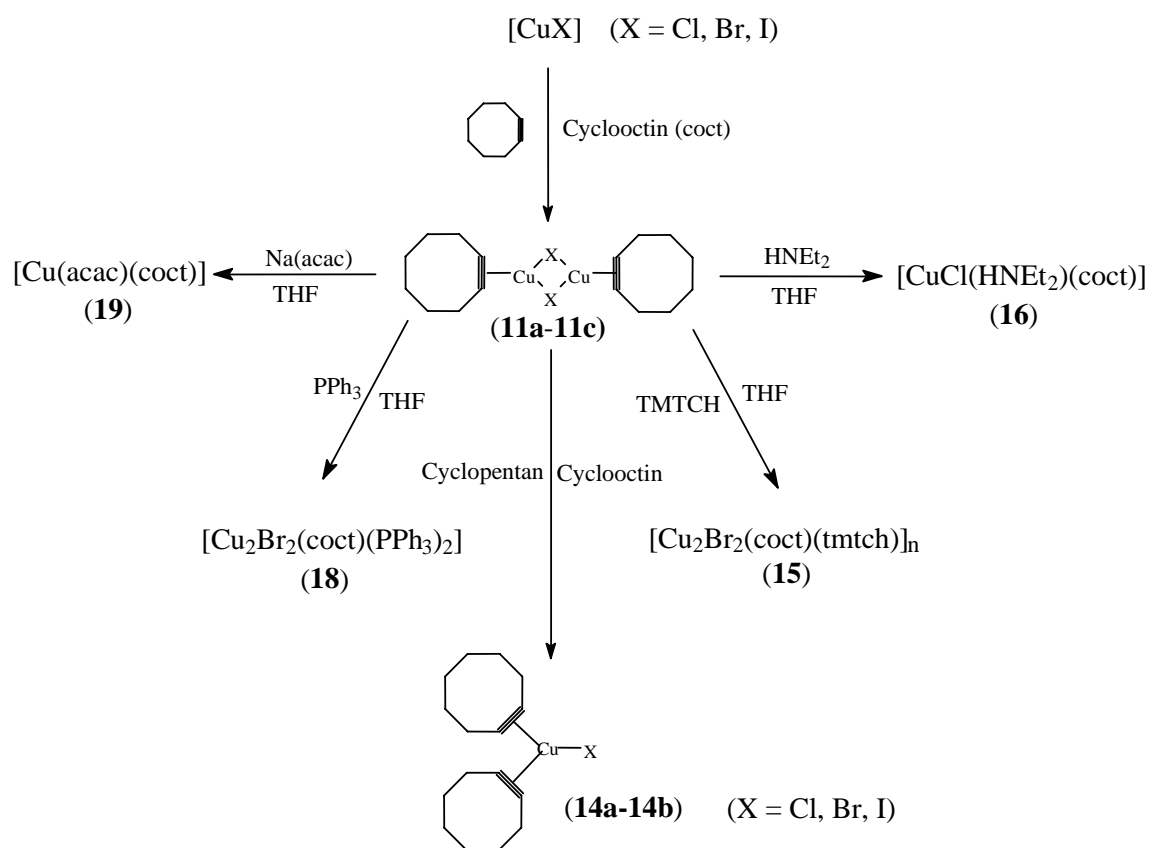


Abbildung 78: Darstellung der Cyclooctin Komplexe

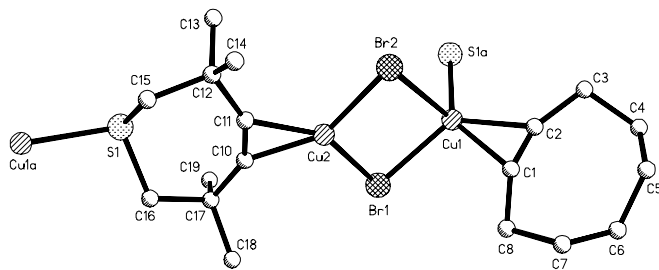


Abbildung 79: Ausschnitt aus der polymeren Kette des Komplexes $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

Ein Kupferatom wird von den zwei verbrückenden Bromatomen und der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des tmtch-Liganden trigonal-planar umgeben und ein Kupferatom wird, für Kupfer(I)-Alkin-Komplexe ungewöhnlich, von

zwei verbrückenden Bromatomen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Cyclooctins und einem Schwefelatom verzerrt-tetraedrisch koordiniert. Erstaunlich ist dabei, daß das verzerrttetraedrisch umgebene Kupferatom zwei sehr unterschiedliche Cu-Br-Bindungslängen besitzt. Ein direktes Maß für die Stärke der Alkinkoordination sind die $\text{Cu}-\eta^2-(\text{C}\equiv\text{C})$ -Abstände. Die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der Cyclooctin-Komplexe sind in allen synthetisierten Komplexen länger als die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der vergleichbaren Komplexe der Cycloheptine. Auf der anderen Seite sind die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der Cyclooctin-Komplexe aber auch kürzer als die Kupfer-Alkin-Bindungslängen der vergleichbaren Kupfer-Alkin-Komplexe mit offenkettigen Alkinen. Dies ist ein Beleg dafür, daß gespannte Cycloalkine durch ihre Ringspannung und damit aktivierter $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung bessere Ligandeneigenschaften haben, um Kupfer(I)-Ionen zu stabilisieren, als offenkettige Alkine und daß mit zunehmender Ringspannung auch ebenfalls die Kupfer-Alkinbindung gestärkt wird.

1.8 Summary

Cycloheptynes and also cyclooctyne are very useful to stabilize copper(I) compounds, because of their activated $C\equiv C$ triple bond due to the high angular strain in the ring system. Cycloalkynes with less than seven C atoms in the ring are too reactive to be applied as stable ligands. Within this thesis the methodical work to use the cyclic alkyne 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne (tmtch) as Lewis base for complexation of copper(I) compounds was expanded. A focus was set on the field of mononuclear Cu(I)-cycloheptyne complexes. Such complexes could be obtained by the use of different amines and phosphanes. Another aim of this work was the synthesis and structure determination of novel Cu(I) complexes with cyclooctyne as Lewis base. Ten Cu(I) cyclooctyne-complexes have been synthesized (fig. 89). Nine of them have been characterized by single-crystal X-ray diffraction studies. In particular the following examinations were made: The oligomeric Cu(I) halide complexes $[CuX(tmtch)]_n$ [tmtch = 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne; X = Cl, Br, I] react with trimethylphosphane and with the nitrogen containing Lewis bases ammonia, aniline, pyridine and diethylamine to form the mononuclear

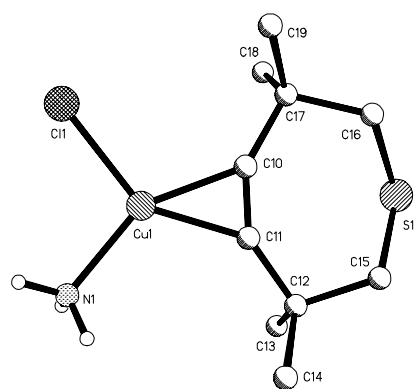


Figure 80: Molecular structure of $[CuCl(NH_3)(tmtch)]$ (**9a**)

pyridine and diethylamine to form the mononuclear compounds $[CuX(N\text{-base})(tmtch)]$ (**9a**: X = Cl, base = ammonia; **9b**: X = Cl, base = aniline; **9c**: X = Cl, base = pyridine; **9d**: X = Cl, base = diethylamine; **9e**: X = Br, base = diethylamine; **9f**: X = I, base = diethylamine) und $[CuX(PMe_3)(tmtch)]$ (**10a**: X = Cl; **10b**: X = Br). X-ray diffraction studies on all compounds (except **9b**) reveal mononuclear trigonally coordinated Cu(I) complexes with the triple bond (123.7 pm) in the coordination plane. A strong Cu(I)

alkyne interaction with two slightly different Cu-C-bond lengths is found: a shorter distance to the carbon atom in trans position to the N- or P-base and a longer one to the carbon atom in trans position to the halide ligand. Remarkably the shortest N-Cu(I) bond is found for the smallest amine (ammonia) (fig. 80) and not for the strongest base (diethylamine) or the amine with the best electron back bonding ability (pyridine). Furthermore the structures of the known complexes $[CuX(tmtch)]$ (**5**: X = Cl, **6**: X = Br), which were often used by our group as starting products for the synthesis of other Cu(I) complexes were investigated by X-ray crystallography (single crystal and powder

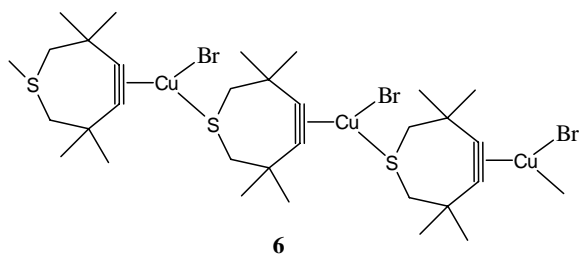


Figure 81: section of the polymeric chain of catena-[CuBr(tmtch)] (**6**)

crystallized from DMS/*n*-hexane. The polymeric structures are built up by Cu(I)-S bonds. While all Cu(I) ions in **6** are trigonal-planar coordinated the Cu(I) ions in complex **5** are trigonal-planar or tetrahedrally distorted coordinated. When complex **5** is crystallized from chloroform the known dimeric complex [CuCl(tmtch)]₂ is formed.

The polymeric complex [Cu₃Cl₃(tmtch)₂]_n · 2 THF (**8**) (fig. 83) with the copper to alkyne ratio of 3:2 also shows two different coordinated copper(I) centres. The copper ions which are coordinated to the C≡C triple bond of the tmtch ligand exhibit a trigonal-planar coordination sphere, while the copper ions which are coordinated to sulfur atoms show a distorted tetrahedral coordination.

Cyclooctyne (coct) (**2**) reacts with equimolar amounts of the copper(I) halides CuCl, CuBr, CuI to form the dinuclear complexes [CuX(coct)]₂ (X = Cl (**11a**), X = Br (**11b**), and X = I (**11c**)). X-ray diffraction studies on all three compounds **11a-11c** exhibit a decrease in strength of the copper-alkyne bonding when going from (X = Cl to X = Br

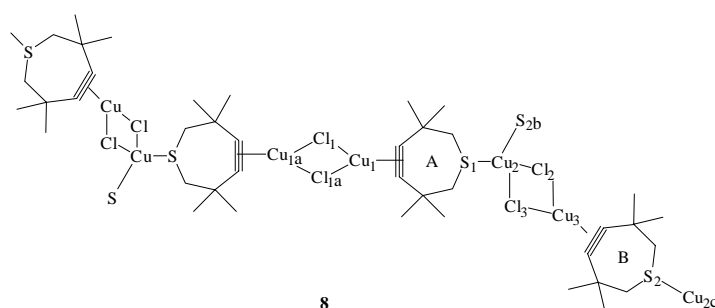


Figure 83: Structure of the centrosymmetric molecule [Cu₃Cl₃(tmtch)₂]_n without THF Crystalsolvens (**8**)

methods). The former assumption that the complexes [CuCl(tmtch)] (**5**) and [CuBr(tmtch)] (**6**) form dimers in the solid state was wrong. The complexes **5** (fig. 82) and **6** (fig. 81) form polymeric chains in the solid state when

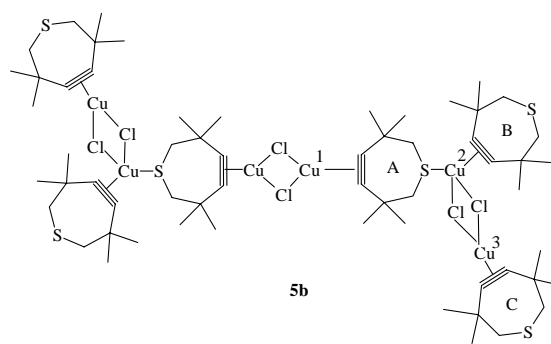


Figure 82: section of the polymeric chain of [CuCl(tmtch)]₆ · C₃H₁₀ (**5b**)

and X = I). The covalent portion of the Cu(I)-X bond increases when going from the chloro to the iodo complex as expected. The complexes **11a-11c** (fig. 84) are isostructural. The compounds are built up as the

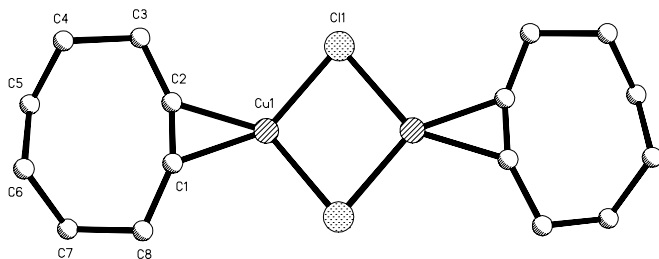


Figure 84: Structure of $[\text{CuCl}(\text{coct})]_2$ (**11a**)

dinuclear complexes $[\text{CuX}(\text{SO}_2\text{-alkyne})]_2$. The copper ions are trigonal-planar coordinated by two halides and the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond of the cyclooctyne with the two acetylene C atoms laying more or less in the Cu, X, X plane. Osmometric molecular weight

determinations in chloroform revealed that the complexes **11a-11c** exist as dimers in solution. Dissolving the compounds in the well-coordinating solvent acetonitrile clears the halide bridges and leads to monomeric complexes. The adding of further cyclooctyne to the dinuclear complexes **11a-11c** yielded the mononuclear bis(cyclooctyne) complexes $[\text{CuX}(\text{coct})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**14a**), $\text{X} = \text{Br}$ (**14b**) and $\text{X} = \text{I}$ (**14c**)) (fig. 85), which is supposed to be impossible because of the high instability of two non-bridging alkyne functions coordinating one Cu(I)

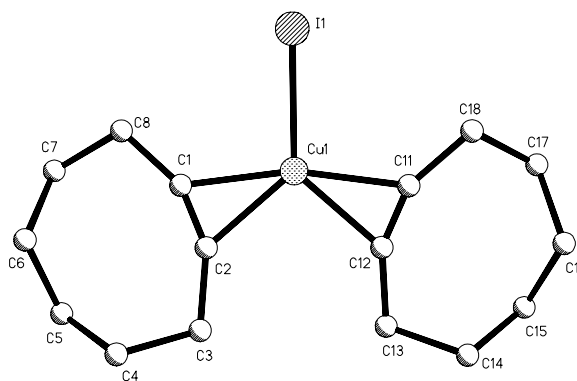


Figure 85: Structure of $[\text{CuI}(\text{coct})_2]$ (**14c**)

ion. X-ray diffraction studies on all three complexes **14a-14c** show that the monomeric complexes are built up isotypically. The copper(I) ion is trigonal-planar surrounded by

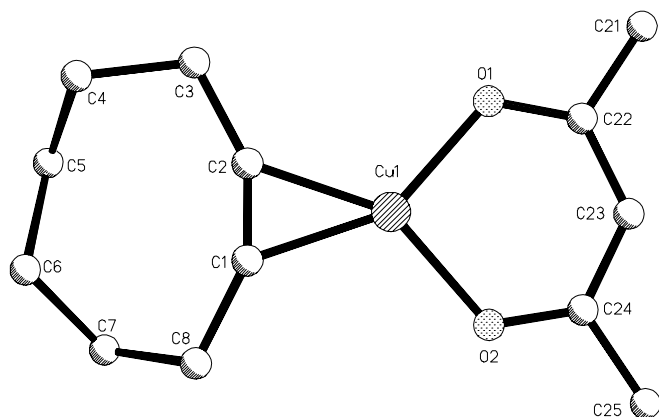


Figure 86: Structure of $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{coct})]$ (**19**)

the halide ligand and two alkynes with the two $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bonds, the copper ion and the halide laying in a common plane. The copper(I)-alkyne bonds are distinctly weaker than those of the dimeric starting compounds. The Cu-C bond lengths vary from 206.1 to 207.9 pm with no distinct influence of the specific halide observable.

The weaker coordination of the cyclooctyne ligands in the complexes **14a-14c** can also be deduced from the behaviour of the compounds in vacuum: Warming the

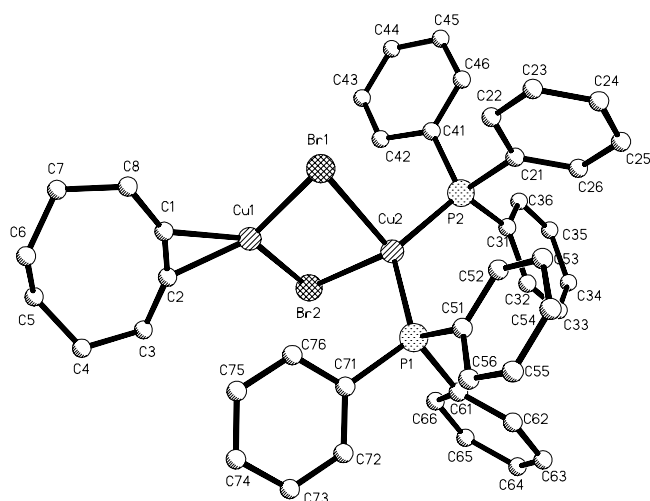


Figure 87: Asymmetric unit of $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) without crystalsolvents

The shortest $\text{Cu}-\eta^2-(\text{C}\equiv\text{C})$ distance among all investigated copper(I) cyclooctyne complexes is found for compound **19** (fig. 86). The very strong chelating ligand acac and the cyclooctyne surround the copper centre in a trigonal-planar fashion.

monomeric compounds to 50 °C at 0.1 Torr leads to the release of one cyclooctyne ligand and to the formation of the dimeric complexes **11a-11c**. Another mononuclear cyclooctyne complex, $[\text{Cu}(\text{acac})-(\text{coct})]$ (**19**), was synthesized by adding sodium acetylacetonate to **11b**. The highly volatile compound has the same structure as the cycloheptyne complex $[\text{Cu}(\text{acac})-(\text{tmth})]$.

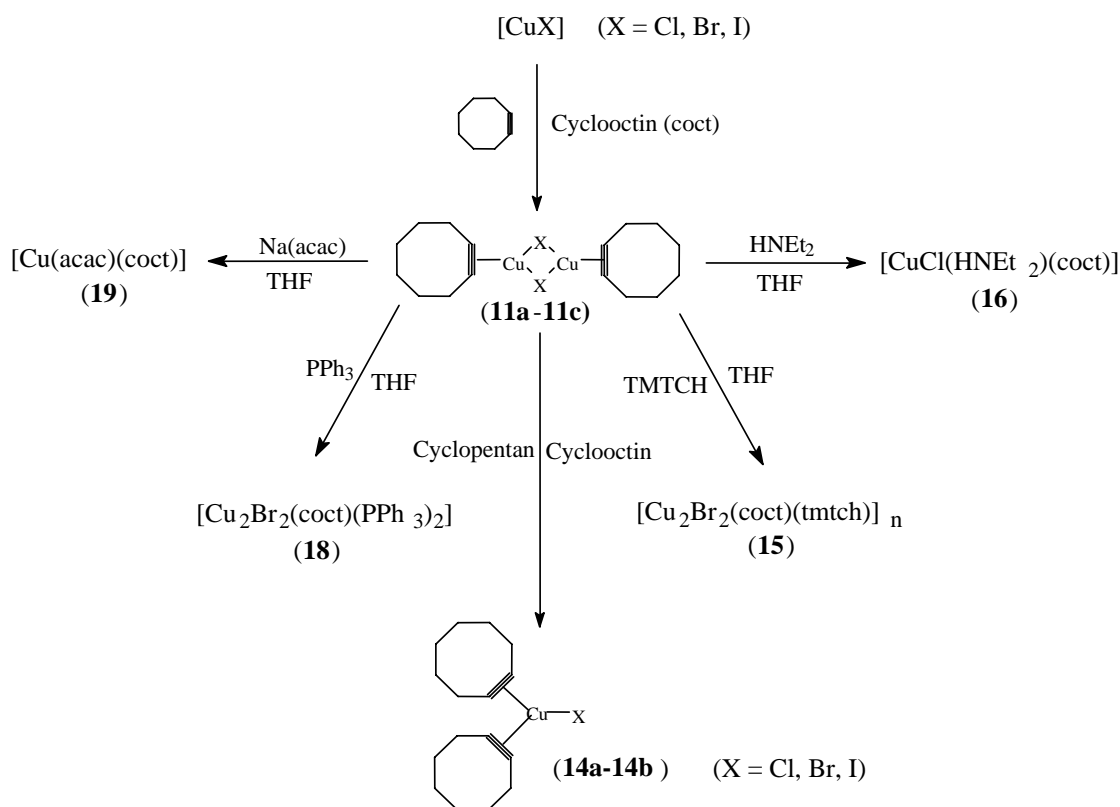


Figure 88: Synthesis of the cyclooctyne complexes

The two C atoms of the $\text{C}\equiv\text{C}$ triple bond are located in the plane built up by the copper ion and the two O atoms. The binuclear compound $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{PPh}_3)_2]$ (**18**) (fig. 87) was obtained through substitution of one cyclooctyne ligand in complex **11b** by one

triphenylphosphane ligand. The determination by X-ray diffraction shows that compound **18** possesses two differently coordinated copper(I) ions. One copper ion is trigonal-planar coordinated by the C≡C triple bond and two bridging bromide ligands while the other one is tetrahedrally coordinated by two bridging bromide ligands and

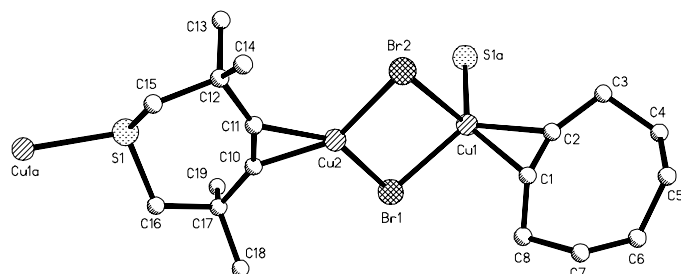


Figure 89: Part of the polymeric chain of $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**)

two triphenylphosphane ligands. Two different Cu-Br distances were observed with a 20.6 pm longer Cu-Br distance found for the tetrahedrally coordinated copper(I) ion. The exchange of one cyclooctyne ligand in complex **15** for the cycloheptyne

molecule tmtch (**1**) leads to the formation of a complex with two different cycloalkynes in one compound, which was never observed before. In the complex **15** (fig. 88) the ratio of the alkynes tmtch (**1**) and coct (**2**) is 1:1. The single-crystal X-ray diffraction analysis of the compound $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]_n$ (**15**) reveals a polymeric chain structure. The $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{coct})(\text{tmtch})]$ -subunits are connected to each other via thioether sulfur atoms of the tmtch ligands and the thiophilic copper(I) ion, which is coordinated by the cyclooctyne ligand. Analogous to complex **18** two differently coordinated copper(I) centres are found. One copper(I) ion is trigonal-planar coordinated by the two bridging bromide ligands and by the C≡C triple bond of the tmtch ligand, whereas the other one is coordinated by two bridging bromide ligands, the C≡C triple bond of the cyclooctyne and a sulfur atom in a tetrahedral distorted fashion. This finding is very unusual for copper(I) alkyne complexes. Surprisingly the distorted tetrahedral coordinated copper(I) ion possesses two very different Cu-Br distances.

An useful indication for the strength of the alkyne coordination are the $\text{Cu}-\eta^2-(\text{C}\equiv\text{C})$ distances. The copper(I) alkyne distances of all synthesized cyclooctyne complexes are longer than those of the comparable copper(I) cycloheptyne complexes. On the other hand the copper(I) alkyne distances of the cyclooctyne complexes are shorter than those of the comparable copper(I) alkyne complexes with non-cyclic alkynes. These results clearly demonstrate that cycloalkynes with a high angular strain and therefore activated C≡C triple bond have a better ability to stabilize Cu(I) ions than non-cyclic alkynes and that an increasing ring strain causes a stronger Cu(I)-alkyne bond.