

Universität Paderborn

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie - Anorganische Chemie

# **Synthese und Charakterisierung von Nickel- und Cobaltkomplexen mit Guanidinthiolat-Liganden**

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

**Domenika Withake**

aus Pforzheim

Paderborn 2018

Datum der Einreichung: 05.11.2018

Datum der mündlichen Prüfung: 21.12.2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gerald Henkel

Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. Hans Egold

Die experimentellen Arbeiten zu dieser wissenschaftlichen Dokumentation wurden im Zeitraum von Juni 2013 bis Mai 2016 unter Anleitung von Prof. Dr. Gerald Henkel im Department Anorganische Chemie der Universität Paderborn durchgeführt.

*Der Preis des Erfolges ist Hingabe,  
harte Arbeit und unablässiger Einsatz für das,  
was man erreichen will.*

Frank Lloyd Wright  
(1867 – 1959)

## Abstract

The focus of this work covering a field of Bioinorganic Chemistry is on the fundamental research of complexes, which contain physical and chemical similarities of biological compounds with active sites inside of metalloenzymes. Compared with other biologically essential metals like iron and copper the amplex of fundamental research regarding the properties and function of metalloenzymes containing nickel such as CO-Dehydrogenase/Acetyl-Coenzyme A-Synthase turn out to be fewer. The synthesis and characterisation of compounds, which possess model character restricting themselves to active sites and their direct chemical environment, allow for first impressions on the way of a deeper understanding regarding their biological functions. With this in mind complexes of transition metals are synthesized in the course of this thesis especially such of nickel with guanidinothiolate ligands. This type of ligand gets chosen due to containing both sulphuric as well as azotic donor functions, which represent a major unit in active sites of metalloenzymes and are responsible for its shape, stability and functionality. That way a dinuclear, three mononuclear nickel(II)- and one mononuclear cobalt(II)guanidinothiolate complex are synthesized.

Next to the synthesis of transition metal complexes their characterisation by means of standard procedures such as X-ray analysis of crystals, UV/Vis and NMR spectroscopy are part of this scientific documentation. The insights gained by those analyses especially regarding the matter of coordination are used for the comparison with structurally related compounds, which are discussed with focus on the behavior of the guanidine functions. The temperature-dependent NMR measurements of a few selected synthesized complexes allow insight regarding their dynamic behavior. This way the rate constants  $k$  of the intramolecular *syn/anti* isomerisation of the guanidine function as well as its required activation energy  $\Delta G^\ddagger$  are calculated. In addition the  $^3J_{HH}$  coupling constants give some indication of the backbone's spatial orientation of the examined complexes in solution. At relative low temperature the atoms have a similar orientation as those in the crystal.

## Abstract

Im Fokus dieser Arbeit auf dem Gebiet der Bioanorganischen Chemie steht die grundlegende Erforschung von Komplexverbindungen, die physikalische und chemische Ähnlichkeit zu biologischen Verbindungen mit aktiven Zentren innerhalb von Metalloenzymen aufweisen. Im Vergleich zu anderen biologisch essentiellen Metallen wie Eisen und Kupfer fällt die Fülle an grundlegender Erforschung von nickelhaltigen Metalloenzymen wie z. B. CO-Dehydrogenase/Acetyl-Coenzym A-Synthase zu ihren Eigenschaften und Funktionen geringer aus. Die Synthese und Charakterisierung von Modellverbindungen, die sich auf die aktiven Zentren und ihre unmittelbare Umgebung beschränken, ermöglichen erste Einblicke auf dem Weg zu einem tieferen Verständnis ihrer biologischen Funktion. In diesem Sinne werden im Zuge dieser Doktorarbeit Übergangsmetall-Komplexe insbesondere von Nickel mit Guanidinthiolatliganden synthetisiert. Die Wahl fällt auf diesen Ligandentyp, da er sowohl über Schwefel- als auch Stickstoffdonorfunktionen verfügt, die einen wesentlichen Bestandteil von aktiven Zentren innerhalb von Metalloenzymen darstellen und unter anderem für Form, Stabilität und Funktionalität derselbigen verantwortlich sind. Auf diese Weise werden ein zweikerniger, drei einkernige Nickel(II)- und ein einkerniger Cobalt(II) guanidinthiolat-Komplex synthetisiert.

Neben der Synthese der Übergangsmetall-Komplexe ist ihre Charakterisierung durch standardmäßige Verfahren wie zum Beispiel der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, UV/Vis- und NMR-Spektroskopie Teil dieser Arbeit. Die aus den Analysen gewonnenen Erkenntnisse besonders im Bereich der Koordination fließen in den Vergleich mit strukturverwandten Verbindungen mit ein, wobei diese mit besonderem Blick auf das Verhalten der Guanidin-Gruppen diskutiert werden. Die temperaturvariablen NMR-Messungen an einigen ausgewählten synthetisierten Komplexverbindungen erlauben Einblicke in ihr dynamisches Verhalten. So können sowohl die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der intramolekularen *syn/anti*-Isomerisierung der Guanidin-Gruppen als auch die dafür nötige Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  ermittelt werden. Darüber hinaus geben die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten Aufschluss über die räumliche Orientierung des Grundgerüsts der untersuchten Komplexe in Lösung. Bei relativ niedrigen Temperaturen weisen die Atome eine ähnliche Orientierung wie im Kristall auf.

## **Danksagung**

Meinen Dank möchte ich an dieser Stelle an all die Menschen richten, die mir während der Durchführung der praktischen Arbeiten und der Anfertigung dieser wissenschaftlichen Dokumentation durch fachliche und persönliche Unterstützung zur Seite standen.

Allen voran gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel für die lehrreiche Themenstellung, auf die diese Arbeit begründet ist, sowie die Betreuung derselbigen durch anregende wissenschaftliche Diskussionen und freundliche Hilfsbereitschaft bei der Klärung offener Fragen.

Bei Herrn PD Dr. Hans Egold bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens, seine Unterstützung hinsichtlich der NMR-Analyse insbesondere im Fall der zeitintensiven Tieftemperatur-Messungen, sowie seine ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Des Weiteren möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit behilflich waren: Herrn Dr. Ulrich Flörke für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, Frau Karin Stolte für die Durchführung der routinemäßigen NMR-Messungen, Herrn Dr. Heinz Weber, Frau Rodica Knaup und Frau Mariola Zukowski für die massenspektrometrischen Analysen, Frau Andrea Harbarth für die IR-Messungen, Herrn Dr. Adam Neuba für die elektrochemischen Messungen und Frau Cristiane Gloger und Frau Maria Busse für die Elementaranalysen, sowie Herrn Dr. Alexander Oppermann für die DFT-Berechnungen.

Außerdem richte ich meinen Dank an die gesamte Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Gerald Henkel und deren Mitarbeitern und Kollegen, die zu einer angenehme Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Zum Abschluss gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, insbesondere meiner Mutter, deren liebevolle und geduldige Unterstützung ein wichtiger Rückhalt war, um diese Arbeit zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen. Ohne ihre uneingeschränkte Unterstützung wäre diese Arbeit undenkbar gewesen.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Bioanorganische Chemie	1
1.2	Metalloproteine und -enzyme	2
1.3	Nickel	3
1.4.	Biochemie des Nickels	4
1.4.1	Urease	4
1.4.2	[NiFe]-Hydrogenase	6
1.4.3	CO-Dehydrogenase/Acetyl-Coenzym A-Synthase	8
1.5	Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen als Ligandpräkursoren	12
1.5.1	Guanidine: Eigenschaften und Syntheserouten	12
1.5.2	Biochemische Aspekte von Thiolaten	16
1.6	Stand der Forschung	19
1.6.1	Nickelkomplexe mit vollständiger Schwefelligandensphäre	19
1.6.2	Nickelkomplexe mit stickstoffhaltigen Liganden	22
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Übergangsmetallkomplexe</b>	<b>25</b>
3.1	Synthetische Aspekte	25
3.2	Molekülstrukturen	32
3.2.1	<i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> )	32
3.2.2	<i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> )	32
3.2.3	[Ni((SO <sub>2</sub> ) <sub>Et</sub> TMG)(S <sub>Et</sub> TMG)] ( <b>K3</b> )	35
3.2.4	[Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K4</b> )	38
3.2.5	[Ni <sub>2</sub> (S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>K5</b> )	39

3.3	UV/Vis-Spektren	46
3.3.1	<i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> )	47
3.3.2	<i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> )	50
3.3.3	[Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K4</b> )	53
3.3.4	[Ni <sub>2</sub> (S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>K5</b> )	57
3.4	Cyclovoltogramme	60
3.4.1	<i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> )	60
3.4.2	<i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> )	61
3.4.3	[Ni <sub>2</sub> (S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>K5</b> )	62
3.5	NMR-Messungen	63
3.5.1	<i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> )	65
3.5.2	<i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> )	73
3.6	<i>Cis/trans</i> -Konformere von <b>K1</b> und <b>K2</b>	80
<b>4</b>	<b>Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten</b>	<b>81</b>
4.1	Unprotonierte vs. protonierte Liganden	82
4.2	Liganden vs. Komplexe	87
4.3	Alkylketten-Substituenten vs. Heterocyclen	96
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>105</b>
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	105
6.2	Analytische und spektroskopische Methoden	105
6.3	Synthese der Vilsmeier-Salze	107
6.3.1	Synthese von TMG ( <b>V1</b> )	107
6.3.2	Synthese von DMEG ( <b>V2</b> )	108
6.4	Synthese der Bisguanidindisulfide	108

6.4.1	Synthese von $(\text{TMG}_{\text{Et}}\text{S}^-)_2$ ( <b>P1</b> )	108
6.4.2	Synthese von $(\text{DMEG}_{\text{Et}}\text{S}^-)_2$ ( <b>P2</b> )	109
6.5	Synthese der Übergangsmetallkomplexe	110
6.5.1	<i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$ ( <b>K1</b> )	110
6.5.2	<i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$ ( <b>K2</b> )	111
6.5.3	$\text{Ni}((\text{SO}_2)_{\text{Et}}\text{TMG})(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})$ ( <b>K3</b> )	112
6.5.4	$[\text{Co}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$ ( <b>K4</b> )	112
6.5.5	$[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$ ( <b>K5</b> )	113
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>114</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>128</b>
	<b>Anhang</b>	<b>130</b>

## Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
ACS	Acetyl-Coenzym A-Synthase
ATP	Adenosintriphosphat
CFeSP	corrinoideis Eisenschwefel-Protein
C <sub>Gua</sub>	quartäres Kohlenstoffatom eines Guanidins
CODH	CO-Dehydrogenase
Cys	Cystein
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMEG	N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid
ESR	Elektronenspinresonanz
His	Histidin
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital
kDa	Kilodalton
LMCT	Ligand zu Metall Charge Transfer
LUMO	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital
MAO	Methylaluminoxan
Met	Methionin
MeTr	Methyltransferase
MLCT	Metall zu Ligand Charge Transfer
N <sub>Amin</sub>	Amin-Stickstoffatom eines Guanidins
N <sub>Imin</sub>	Imin-Stickstoffatom eines Guanidins
Ox	Oxidation
PFOR	Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase
ROS	reaktive Sauerstoffspezies
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TEG	N-(Chloro(dimethylamino)methylen)-N-ethylethanaminiumchlorid
TMG	N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid

**Komplexverzeichnis**

Bezeichnung	Struktur
<i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] (K1)	
<i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] (K2)	
[Ni((SO <sub>2</sub> ) <sub>Et</sub> TMG)(S <sub>Et</sub> TMG)] (K3)	
[Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] (K4)	
[Ni <sub>2</sub> (S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (K5)	

# 1 Einleitung

## 1.1 Bioanorganische Chemie

Bereits im 17. Jahrhundert war bekannt, dass Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff als Elemente innerhalb biologischer Systeme agieren. Zusätzlich zu ihnen wurden Natrium, Kalium, Magnesium, Phosphor, Schwefel und Chlor als Bestandteile von Organismen entdeckt.<sup>[1]</sup> Ausgehend von diesen Entdeckungen haben sich über viele Jahre verschiedene Forschungsgebiete ausgebildet, um das wie und warum hinter den Elementen und ihrer Funktion zu verstehen.

Als interdisziplinäre Wissenschaft befasst sich die Bioanorganische Chemie seit den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit Fragestellungen sowohl aus der klassischen Biochemie als auch der anorganischen Chemie. In ihrer Forschung erhält sie sowohl Impulse aus den Bereichen der Mikrobiologie, der Toxikologie, der Physiologie, als auch der Medizin, um ein umfassendes Verständnis von der Koordination und Funktionsweise von Metallionen in biologischen und biochemischen Prozessen in Lebewesen zu gewinnen. Niedermolekulare Modellverbindungen werden oft zu Rate gezogen, wenn der Zugang zu Informationen aus dem zu untersuchenden Metalloprotein zum Beispiel durch dessen umfangreiches Proteingerüst erschwert wird.<sup>[2,3]</sup> Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen beschäftigt sich die Bioanorganische Chemie mit der Modellierung der Funktion von Metalloproteinen, die in ihrer Diversität in der Lage sind, auf einzigartige Weise an einer Vielfalt von lebenswichtigen Stoffwechselfvorgängen teilzunehmen.<sup>[4,5]</sup>

Besonders die Erforschung katalytisch aktiver Zentren innerhalb von Metalloenzymen hat vielfach Beachtung gefunden, nicht zuletzt in dem Vorhaben, durch sie neue, effizientere und umweltfreundlichere Katalysatoren für die industrielle und technische Chemie zu entwickeln. Darüber hinaus wird an Verbindungen geforscht, die nicht von Natur aus in Lebewesen vorkommen, jedoch zum Beispiel aus medizinischer Sicht relevant sind. Als Beispiel seien Platin-Komplexe genannt, die aufgrund ihrer cytostatischen Wirkung zur Behandlung von Tumoren eingesetzt werden.<sup>[6]</sup> Der rasche Fortschritt im Bereich der Bioanorganischen Chemie geht neben dem Forscherdrang auch auf technische Entwicklungen zurück. Durch die Physik eröffnen sich sachdienliche Nachweisverfahren und Untersuchungsmethoden wie zum Beispiel die Röntgenbeugung und die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).

## 1.2 Metalloproteine und -enzyme

Bei den bereits angesprochenen Metalloproteinen (vgl. **Kap.1.1**) handelt es sich um Proteine, die neben ihrer organischen Struktur anorganische Metallionen als sogenannte Cofaktoren enthalten. Die Metallionen werden durch Stickstoff-, Sauerstoff oder Schwefelatome von Aminosäureresten des Proteingerüsts koordiniert. Dabei handelt es sich zum Beispiel u. a. um den Imidazol-Stickstoff des Histidins, den Thiolat-Schwefel des Cysteins und den Carboxylat-Sauerstoff des Asparagins.

So vielfältig wie die in ihnen enthaltenen Metallionen, so unterschiedlich sind die Aufgaben der Metalloproteine. Sie können als Transport-, Speicher- und Übertragungsproteine dienen, am Aufbau fester Strukturen, wie zum Beispiel des Skeletts, und an Informationsübertragung zwischen Nervenzellen beteiligt sein, sowie durch katalytische Aktivität chemische Reaktionen innerhalb von Organismen unterstützen.<sup>[5]</sup> Die nachfolgende Tabelle (**Tab.1**) zeigt eine Übersicht über einige ausgewählte, essenzielle Übergangsmetalle und die Funktion der Metalloproteine, in denen sie enthalten sind.

**Tab. 1:** Ausgewählte Übergangsmetalle und ihre Funktion in Metalloproteinen.<sup>[5]</sup>

<b>Übergangsmetall</b>	<b>Funktion</b>	<b>Metalloproteingruppe</b>
Vanadium	Stickstoff-Fixierung	Oxidasen
Molybdän	Stickstoff-Fixierung, Oxo-Transfer	Oxidasen
Wolfram	Kohlendioxid-Aktivierung	Dehydrogenasen
Mangan	Photosynthese	Oxidasen
Eisen	O <sub>2</sub> -Transport und -Speicherung, Elektronenübertragung, Stickstoff-Fixierung	Oxidasen
Cobalt	Alkylgruppen-Übertragung	Oxidasen
Nickel	H <sub>2</sub> -Aktivierung	Hydrogenasen
Kupfer	O <sub>2</sub> -Transport, Elektronenübertragung	Oxidasen
Zink	Struktur	Hydrolasen

Gerade die katalytisch aktiven Metalloenzyme sind für die Wissenschaft von großem Interesse. Über Jahrmillionen der Evolution sind diese zu spezialisierten und hochwirksamen Biokatalysatoren geworden. Ihre einzigartigen Eigenschaften und Fähigkeiten zu verstehen und nutzbar zu machen, steht im Vordergrund der weitreichenden Forschung, an der unter anderem die Bioanorganische Chemie beteiligt ist.

### 1.3 Nickel

Nickel gehört zusammen mit seinen schwereren Homologen Paladium und Platin zu den seltenen Übergangsmetallen. Mit einem Massenanteil von ca. 0.01 % ist es an der Erdkruste beteiligt und liegt dort überwiegend als sulfidisches Erz wie zum Beispiel Pentlandit  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$  mit einem Nickelgehalt von etwa 34 % vor.<sup>[7,8]</sup> Durch verschiedene Röstungs- und Separationsschritte, die zur Abtrennung der verunreinigenden Begleitelemente dienen, wird aus den nickelhaltigen Mineralien Rohnickel hergestellt. Die Raffination zum Reinnickel mit ca. 99.9 % Nickelgehalt erfolgt elektrolytisch. Rohnickel wird als Anode verwendet, während die Kathode aus einem Nickelfeinblech besteht, die sich beide in einer Nickelsalzlösung befinden. Edlere Bestandteile als Nickel wie zum Beispiel Gold und Platin sammeln sich im Anodenschlamm an, während unedlere Metalle in Lösung verbleiben.

Mit einem Reinheitsgrad von 99.99% wird Nickel als Reinstnickel bezeichnet und ist durch das sogenannte Mond-Verfahren zugänglich. Rohnickelpulver wird bei 80 °C mit Kohlenmonoxid zur Reaktion gebracht, sodass sich Nickeltetracarbonyl  $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$  bildet. In eine Zersetzungskammer eingeleitet, zerfällt es bei 180 °C wieder zu Nickel und Kohlenmonoxid (vgl. **Gl.1**).<sup>[9]</sup>



Anwendung findet Nickel unter anderem als fein verteilter Katalysator bei der Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren, als Überzugsmetall zum Korrosionsschutz oder als Bestandteil von Legierungen.

Die biologische Relevanz von Nickel war jedoch lange Zeit umstritten, da seine physikalischen Eigenschaften eine Detektion erschwerten. Weder weisen die mit der Oxidationsstufe II am häufigsten auftretenden Ni-Ionen in Zusammenhang mit physiologisch relevanten Liganden eine charakteristischen Lichtabsorptionen auf, noch können paramagnetische  $\text{Ni}^{\text{I}}$ - ( $d^9$  Elektronenkonfiguration) oder  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -Verbindungen ( $d^7$ ) zweifelsfrei mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das beruht darauf, dass die Häufigkeit des für diese Messmethode benötigten  $^{61}\text{Ni}$  mit  $I = 3/2$  nur 1,25% beträgt.

Die Entwicklung und Verbesserung von Messmethoden wie zum Beispiel der Atomabsorptions/-emissions-Spektroskopie, magnetischen Messungen an SQUID-Suszeptometern und ESR-Messungen an  $^{61}\text{Ni}$  angereicherten Proben ermöglichte die Entdeckung und eingeschränkte Charakterisierung einiger nickelhaltiger Enzyme.<sup>[4]</sup> Die Essentialität des Nickels in biologischen Systemen wurde um 1980 durch R. K. THAURER und G. B. DIEKERT an einigen anaeroben, methanogenen Bakterien nachgewiesen, indem der positive Einfluss der Zugabe von Nickel auf die Methanproduktion experimentell an Archäobakterien

## 1 Einleitung

---

erkannt wurde.<sup>[10,11]</sup> Damit war der Grundstein für die nachfolgende Forschung an nickelhaltigen Proteinen und Enzymen im Zusammenhang mit der Essentialität des Metallions gelegt. Es wurde Nickel in verschiedenen Oxidationsstufen (I bis III,  $d^9$  bis  $d^7$ ) in biologischen Systemen gefunden und  $Ni^{IV}$ -( $d^6$ )-Komplexe werden als Zwischenstufen in biologischen Prozessen diskutiert.<sup>[4,12]</sup>

### 1.4 Biochemie des Nickels

#### 1.4.1 Urease

Bereits Ende des 18. Jahrhunderts wurde bei der Fermentierung von Harnstoff aus Urin die Freisetzung von Ammoniak beobachtet.<sup>[13]</sup> Wissenschaftler wiesen diesem Prozess als Ursache einen Mikroorganismus zu, dem sogenannten *Micrococcus ureae*.<sup>[14]</sup> Das an der Reaktion maßgeblich beteiligte Enzym, die sogenannte Urease, wurde durch M. P. MIQUEL 1890 erstmals als solches betitelt.<sup>[15]</sup> Wenige Jahre darauf konnte T. TAKEUCHI die Existenz des Enzyms in Pflanzen, insbesondere der Sojabohne nachweisen.<sup>[16]</sup> Isoliert und kristallisiert wurde die Urease erstmals durch J. B. SUMNER, dessen Ausgangspunkt für seine Forschung die Riesenbohne (*Canavaea ensiformis*) war.<sup>[17]</sup> Für seine Arbeiten wurde er 1946 mit dem Nobelpreis der Chemie ausgezeichnet. Erst ca. 50 Jahre später wurde allerdings bekannt, dass das Enzym nickelhaltig ist.<sup>[18]</sup> Seitdem wurden weitere nickelhaltige Metalloenzyme entdeckt, u. a. Hydrogenasen, die Methyl-M-Reduktase und die CO-Dehydrogenase.<sup>[19,20]</sup> Mit dem Zugang zum reinen Enzym konnte eine intensive Forschung bezüglich der Aufgabe und Funktionsweise der Urease betrieben werden. Die Urease katalysiert die Hydrolyse von Harnstoff zu Ammoniak und Kohlenstoffdioxid (vgl. **Gl. 2**) mit einer Geschwindigkeit, die etwa  $10^{14}$  mal so schnell ist im Vergleich zur nichtkatalysierten Reaktion.<sup>[21-23]</sup>

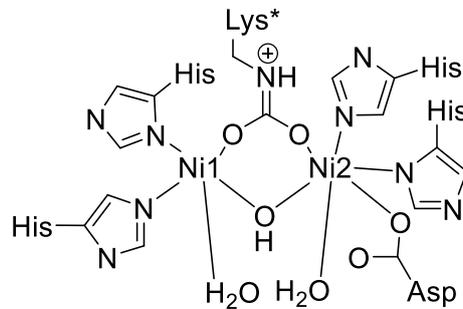


Durch die Bildung von Ammoniak wird der im Harnstoff enthaltene Stickstoff, auf den andere Mikroorganismen und Pflanzen zum Wachstum angewiesen sind, bioverfügbar. Durch diese Art der Fixierung tragen sie dazu bei, die Abfälle aus der Landwirtschaft wie zum Beispiel Jauche abzubauen, bevor sie das Grundwasser verunreinigen können.

Der Aufbau und die Funktion der Urease wurden am intensivsten an dem Metalloenzym der Riesenbohne untersucht. Mit einem Molekulargewicht von ca. 545 kDa enthält sie 840 Aminosäuren, von denen allein 90 Cystein sind.<sup>[23]</sup> In Pflanzen und Pilzen ist das Enzym aus drei Untereinheiten aufgebaut, die als Trimere oder Hexamere vorliegen. Zwei der

## 1 Einleitung

Untereinheiten haben eine strukturelle Funktion, während die Dritte das für die Katalyse verantwortliche aktive Zentrum enthält. Das aktive Zentrum besteht aus einem zweikernigen Nickelkomplex mit einem Ni-Ni-Abstand von ca. 3.6 Å (3.7 Å in *Bacillus pasteurii*, 3.5 Å in *Kelbsiella aerogenes*).<sup>[21,24]</sup> Das ungewöhnliche carbamylierte NH<sub>2</sub>-Ende eines Lysins sowie ein Hydroxid-Ion verbrücken beide Nickelatome (vgl. **Abb. 1**).



**Abb. 1:** Ausschnitt des aktiven Zentrums der Urease nach BENINI.<sup>[24]</sup>

Die Ligandensphäre an Ni1 wird durch zwei Histidine, die jeweils mit ihrem δ- bzw. ε-N koordinieren, vervollständigt, während an Ni2 zusätzlich zu zwei Histidinen ein Asparagin via Sauerstoff angebunden ist. Die Bindungsstelle für das Substrat wird durch einen Tetraeder aufgespannt, der sich über Wasserstoffbrückenbindungen aus dem verbrückendem Hydroxid-Ion, den an beiden Nickelatomen gebundenen Wassermolekülen und einem an der Öffnung des aktiven Zentrums gelegenen Wassermolekül ergibt.<sup>[21,24]</sup> Der Mechanismus der Katalyse wird bislang nur durch Hypothesen behandelt, die zum Teil durch molekular-dynamische Rechnungen gestützt werden. Bis dato werden die Theorien von BENINI et al.<sup>[24]</sup> sowie KARPLUS et al.<sup>[25,26]</sup> als gültig angesehen. Sie legen Annahmen von B. ZERNER<sup>[27]</sup> zugrunde und verbinden sie mit neuen Erkenntnissen aus der Forschung.

Demnach bindet Harnstoff an das elektrophilere Ni1 via des Sauerstoffatoms seiner Carbonylgruppe. Dadurch wird das Carbonyl-Kohlenstoffatom elektrophiler, wodurch ein nukleophiler Angriff an diesem begünstigt wird. Durch die Verdrängung der Wassermoleküle durch den Harnstoff, kann dieser mit einer Aminogruppe an Ni2 binden. Es entsteht eine zweizählige Bindung, an der beide Nickelatome beteiligt sind. Durch diese Bindung wird der nukleophile Angriff an das Carbonyl-C des Harnstoffes durch das verbrückende Hydroxid-Ion des aktiven Zentrums zu einem tetraedrischen Intermediat erleichtert. Dieses zerfällt und es entsteht daraus NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> gemäß **Gl. 2**.

### 1.4.2 [NiFe]-Hydrogenase

Schon lange sind Bakterien bekannt, die unter aeroben Bedingungen Wasserstoff zu Protonen und Elektronen oxidieren können. Sie nutzen die bei der Reaktion freigesetzte Energie, um autotroph zu leben. Das bedeutet, dass sie nicht auf organische Verbindungen angewiesen sind, um ihren Stoffwechsel aufrechtzuerhalten.<sup>[28]</sup> *Bacillus pantotrophus* (*Hydrogenomonas pantotropha*) war 1906 der erste isolierte Mikroorganismus, der zu solch einer autarken, aeroben Lebensweise fähig ist.<sup>[29]</sup> B. NIKLEWSKI entdeckte einige Jahre später Mikroorganismen, die unter anaeroben Bedingungen Wasserstoff mit Hilfe von Nitrat an Stelle von Sauerstoff oxidieren können.<sup>[30]</sup> Aufgrund der in den Mikroorganismen enzymatisch katalysierten Wasserstoff-Oxidation wurde für das verantwortliche Enzym der Begriff „Hydrogenase“ durch M. STEPHENSON geprägt.<sup>[28]</sup> Die Hydrogenase lässt sich in Prokaryoten, Archaeen und Organellen von Eukaryoten nachweisen.<sup>[31]</sup> Das ist ein Zeichen dafür, dass das Enzym evolutionsgeschichtlich weit in eine Zeit der Erdgeschichte zurückreicht, in der H<sub>2</sub> einen weit größeren Anteil an der Atmosphäre innehatte als heutzutage. Hydrogenasen vermögen jedoch nicht nur Wasserstoff katalytisch zu oxidieren, sondern können auch Protonen zu H<sub>2</sub> reduzieren (siehe **Gl. 3**).<sup>[31,32]</sup>



Welche der beiden Reaktionen bevorzugt in den Mikroorganismen stattfindet, hängt von dem biologischen Kontext ab, in dem sie mit ihrer Umwelt stehen. Die Reaktion ist dabei immer an die Reduktion bzw. Oxidation von Elektronenakzeptoren bzw. -donatoren gebunden.<sup>[31]</sup> Fermentationsbakterien vom Typ *Clostridial* sind auf die Reduktion von Protonen angewiesen, um überschüssige Reduktionsequivalente abzubauen.<sup>[33]</sup> Vielen Mikroorganismen dient die Hydrogenase als Energielieferant sowohl unter aeroben<sup>[34,35]</sup> als auch anaeroben<sup>[35-39]</sup> Bedingungen, um ihren Stoffwechsel bestreiten zu können. Stickstoff fixierende Bakterien wie zum Beispiel die sogenannten „Knöllchenbakterien“ bzw. *Rhizobiaceae* enthalten Hydrogenasen, die den Wasserstoff wiederverwerten, der von ihren Nitrogenasen produziert wird.<sup>[35,40-42]</sup>

Neben der Stickstofffixierung trägt die Hydrogenase auch zur Methanogenese bei, indem sie für diese H<sub>2</sub> bereitstellt. Deswegen findet man häufig eine syntrophe Vergesellschaftung von H<sub>2</sub> verbrauchenden Methanogenen (z.B. Archaeen) und H<sub>2</sub> produzierenden Mikroorganismen.<sup>[31]</sup> So vielfältig der biologische Kontext ist, in dem die Hydrogenase enthaltenen Mikroorganismen stehen, so zeigen sich einige strukturelle Unterschiede innerhalb der Hydrogenasen auf. Sie lassen sich in drei Untergruppen einteilen, wobei die im aktiven Zentrum enthaltenen Metalle maßgeblich für die Einteilung sind.

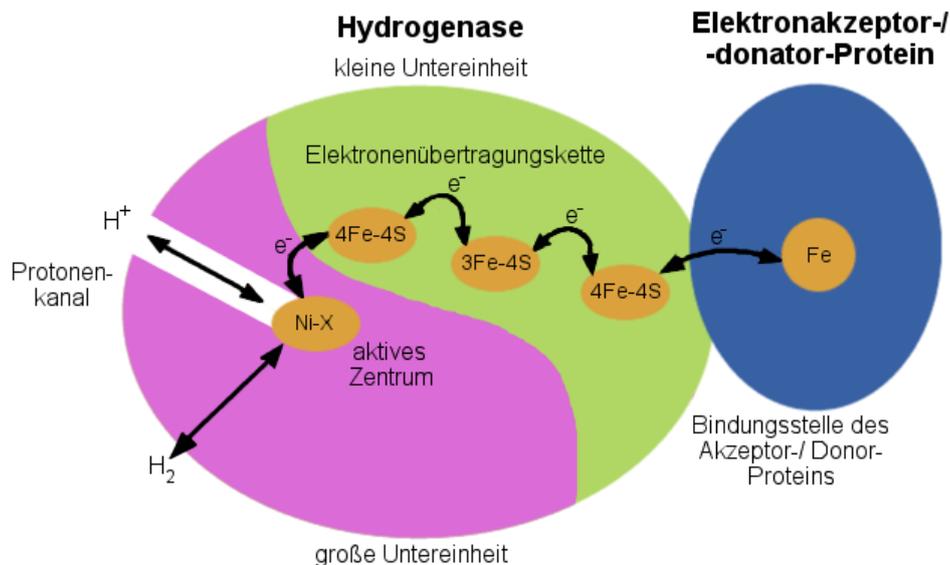
# 1 Einleitung

Es wird zwischen [Fe]-/[FeFe]-, [NiFe]-/[NiFeSe]- und Metall-Schwefel-Cluster freien Hydrogenasen unterschieden (siehe **Tab. 2**).<sup>[19,32,43]</sup>

**Tab. 2:** Einteilung der Gruppen innerhalb der Hydrogenasen und ihre Funktion.<sup>[32]</sup>

Hydrogenasen		
[Fe] / [FeFe]	[NiFe] / [NiFeSe]	Metall-Schwefel-Cluster frei
H <sub>2</sub> -Produktion	H <sub>2</sub> -Verbrauch	-

Zu Beginn der Hydrogenase-Forschung wurde angenommen, dass Eisen als alleiniges Metall für das katalytische Verhalten des Enzyms verantwortlich sei, bis mittels ESR-Messungen und Röntgenstrukturanalysen der Nickelgehalt in dem später als [NiFe]-Hydrogenase bekannten Enzym zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte.<sup>[44-48]</sup> Diese Hydrogenase besteht aus zwei unterschiedlichen Untereinheiten (vgl. **Abb.2**).

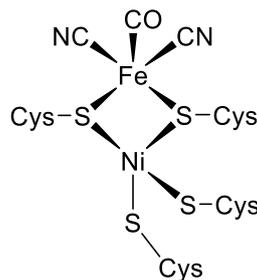


**Abb. 2:** Schematische Darstellung der im Hydrogenase-Mechanismus involvierten Komponenten nach CAMMACK.<sup>[45]</sup>

Die kleine (S)-Untereinheit mit einem Molekulargewicht von 28-35 kDa<sup>[31,49,50]</sup> enthält drei Eisen-Schwefelcluster (1x [3Fe-4S] und 2x [4Fe-4S])<sup>[51]</sup>, die als Elektronenüberträger zwischen dem aktiven Zentrum und den Elektronenakzeptoren/-donatoren (Ferrodoxin, Cytochrom c<sub>3</sub> und c<sub>6</sub>) dienen.<sup>[31,43]</sup> Die große (L)-Untereinheit hingegen umfasst mit einem Molekulargewicht von etwa 45-70 kDa das für die Katalyse verantwortliche aktive Zentrum.<sup>[31,49,50]</sup> Ein Kanal verbindet das Enzym umgebende Medium mit dem aktiven Zentrum und erlaubt den Transport von Protonen direkt bis an eine freie Bindungsstelle des Nickels (vgl. **Abb. 2**).<sup>[45]</sup>

## 1 Einleitung

Der Aufbau des aktiven Zentrums der [NiFe]-Hydrogenase wurde am detailliertesten an *Desulfovibrio gigas* untersucht. Es handelt sich dabei, wie der Name bereits vermuten lässt, um einen zweikernigen Nickel-Eisen-Komplex. Die beiden Metallatome werden über zwei Cystein-Schwefelatome  $\mu_2$ -verbrückt. Die Ligandensphäre am Nickel wird durch zwei weitere Cysteine vervollständigt, mit denen es kovalent an das Proteingerüst gebunden ist. Die drei zusätzlichen Liganden am Eisen wurden kontrovers diskutiert, bis IR-Untersuchungen an  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$  markierten Enzymen Aufschluss über deren Identität geben konnten. Es handelt sich bei den drei Liganden um zwei Cyanide und ein CO-Molekül (siehe **Abb. 3**).<sup>[32,52-54]</sup>

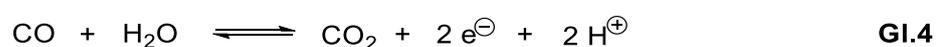


**Abb. 3:** Aktives Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase.<sup>[55]</sup>

### 1.4.3 CO-Dehydrogenase/Acetyl Coenzym A-Synthase

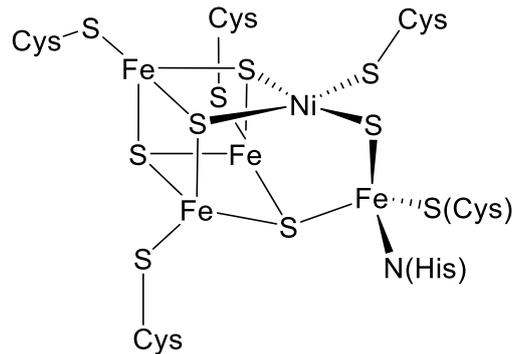
Neben Wasserstoff als Grundlage zur Aufrechterhaltung des Stoffwechsels können einige Mikroorganismen sich Kohlenmonoxid auf ähnliche Weise zu Nutze machen. Diesen verwerten sie durch einen sogenannten CO-Dehydrogenase (CODH)/Acetyl-Coenzym A-Synthase (ACS) Enzymkomplex. Sowohl die CODH als auch die ACS sind für einen effektiven Katalysezyklus notwendig.<sup>[56]</sup> Methanogene oder Essigsäure produzierende Bakterien wie zum Beispiel *Clostridium thermoaceticum* sind auf diesen Enzymkomplex als Energiequelle für ihren Stoffwechseln oder zum Zellaufbau angewiesen.<sup>[57]</sup> Während unter aeroben Bedingungen Sauerstoff unempfindliche Metalle wie zum Beispiel Molybdän und Kupfer in den aktiven Zentren vertreten sind, so zeichnen sich anaerob lebende Organismen (s.o.) durch nickelhaltige Enzyme aus.<sup>[58,59]</sup>

Der vier verschiedenen „Cluster“ (A-D) umfassende Enzymkomplex der CODH/ACS besitzt ein Molekulargewicht von etwa 440 kDa. In Cluster C ist die CO-Dehydrogenase enthalten. Sie kann sowohl die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu CO als Substrat für den Zellaufbau als auch die Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  zur Energiegewinnung katalysieren (vgl. **Gl. 4**).<sup>[56]</sup>



## 1 Einleitung

Jährlich verwerten Mikroorganismen rund  $10^8$  t Kohlenmonoxid aus der unteren Atmosphäre und tragen so dazu bei den CO-Gehalt unterhalb eines toxischen Levels zu halten.<sup>[60]</sup> Die für die Reaktion benötigten Elektronen bzw. durch sie freigesetzte Elektronen werden entweder von Ferredoxin, Rubredoxin oder Flavodoxin bereitgestellt oder von diesen aufgenommen.<sup>[57f]</sup> Das für die Reaktion verantwortliche aktive Zentrum der CODH besteht aus einem redoxaktiven [Ni-4Fe-5S]-Cluster. Diesen kann man als einen [Ni-Fe-S]-Cluster ansehen, der mit einem [3Fe-4S]-Cluster verknüpft ist (siehe **Abb. 4**).<sup>[56,61]</sup>



**Abb. 4:** Aktives Zentrum der CO-Dehydrogenase.<sup>[62]</sup>

Das katalytisch aktive Nickel wird annähernd quadratisch-planar durch drei anorganische Sulfid-Schwefel und einen Cystein-Rest koordiniert.<sup>[56,58b,61-64]</sup> An die freie, axiale Bindungsstelle des Nickels kann das Substrat,  $\text{CO}_2$ , binden. Das  $\text{CO}_2$  entstammt entweder aus der direkten Umgebung des Mikroorganismus oder wurde durch Decarboxylierung von Brenztraubensäure gewonnen (vgl. **Abb. 7**). Die für die Reduktion notwendigen Elektronen werden von Ferredoxin bereitgestellt und über eine Elektronentransportkette (Cluster B und D) an das aktive Zentrum weitergeleitet. Das entstandene Kohlenmonoxid wird über einen Kanal direkt zu dem aktiven Zentrum der Acetyl-Coenzym A-Synthase transportiert.<sup>[56]</sup> Auf diese Weise wird verhindert, dass das als Reduktionsmittel oder Enzym-Inhibitor wirksame CO in Kontakt mit anderen Enzymen kommen kann.

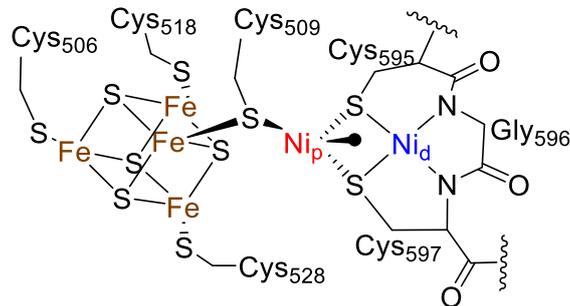
Bei der ACS handelt es sich um ein Enzym, dass sowohl Nickel, als auch Eisen enthält und CO, eine Methyl-Gruppe, sowie Coenzym A (CoA) zu Acetyl-Coenzym A zu kondensieren vermag (vgl. **Gl. 5**).<sup>[56,62]</sup>



Das aktive Zentrum, an dem die Reaktion katalysiert wird, setzt sich aus einem [4Fe-4S]-Cluster zusammen, der über einen Cystein-Schwefel an ein proximales Nickelatom ( $\text{Ni}_p$ ) gebunden ist. Dieses ist wiederum über zwei Cystein-Reste mit einem weiteren, distalen

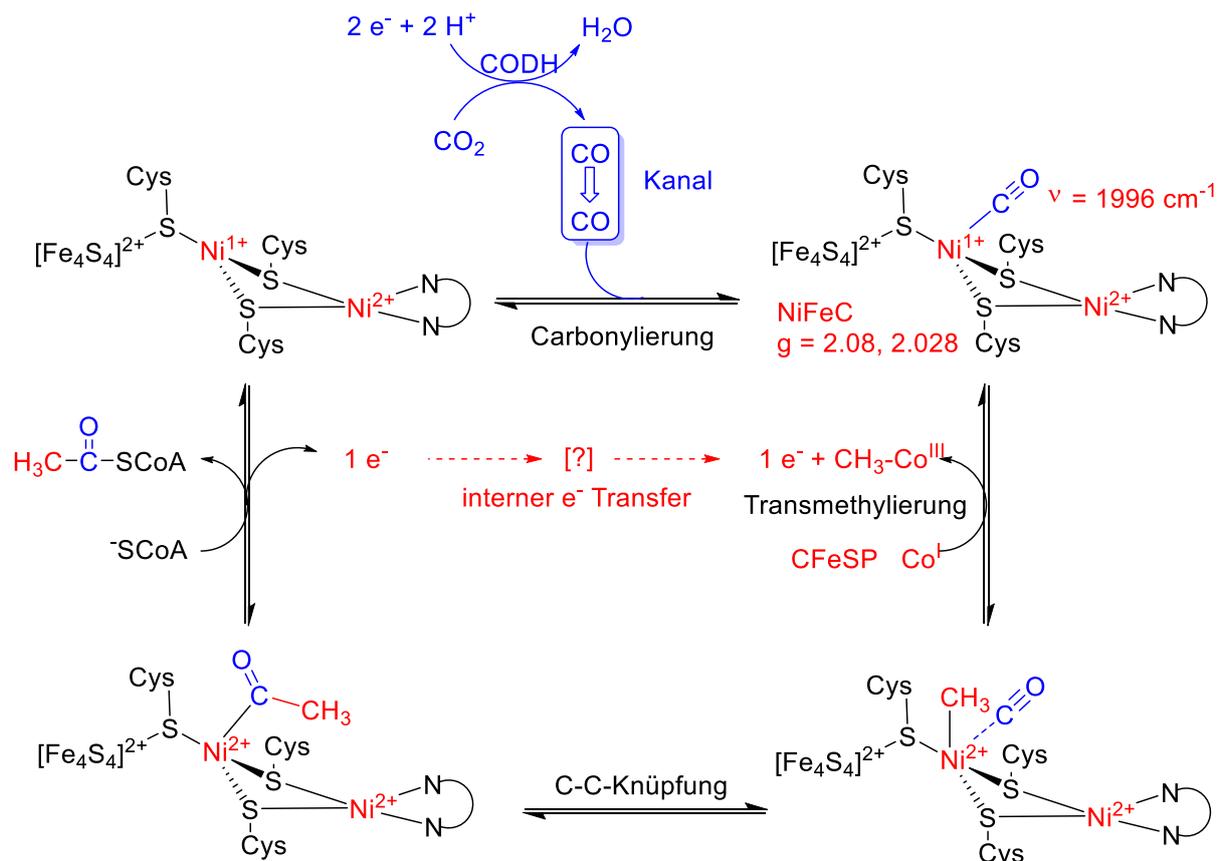
# 1 Einleitung

Nickel ( $\text{Ni}_d$ ) verbrückt, das zusätzlich via zweier Histidine kovalent im Proteingerüst verankert ist (siehe **Abb. 5**).<sup>[56,61]</sup>



**Abb. 5:** Aktives Zentrum der ACS editiert nach RAGSDALE.<sup>[56]</sup>

Der CO-Kanal der CO-Dehydrogenase endet direkt in der Nähe des proximalen Nickelatoms. Zu dem Mechanismus der Acetyl-Coenzym A-Synthase (siehe **Abb. 6**) gibt es verschiedene Annahmen, von denen hier die am besten abgesicherte Version wiedergegeben wird, wobei drei fundamentale Punkte kontrovers diskutiert werden.<sup>[65]</sup>

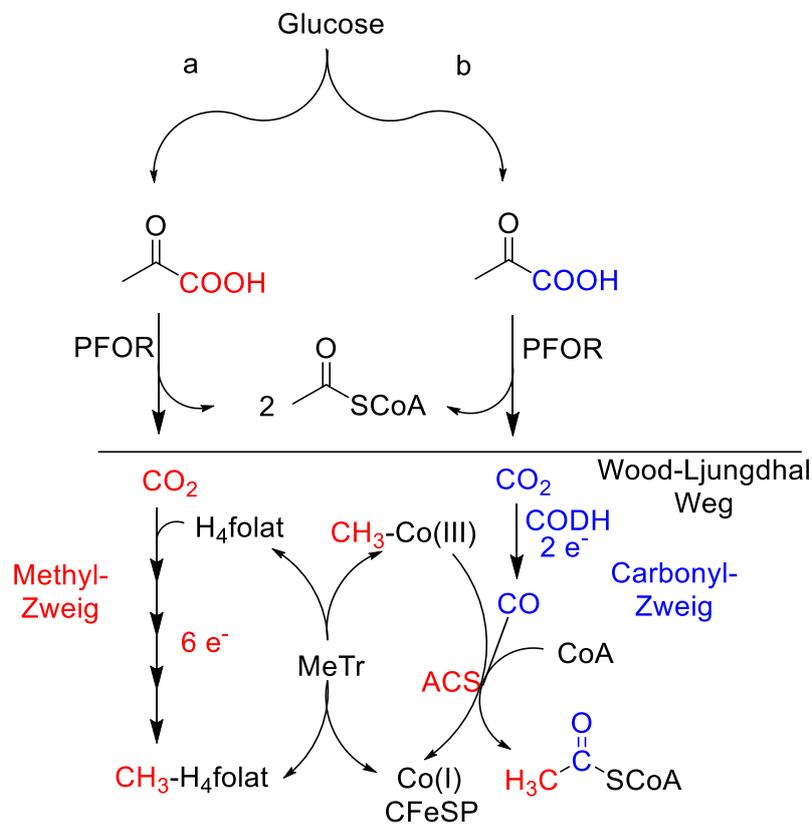


**Abb. 6:** Vorgeschlagener Katalysemechanismus der ACS.<sup>[56,62]</sup>

Zum einen geht es um die Frage, ob der Katalysezyklus über diamagnetische oder paramagnetische Zwischenstufen verläuft und zum anderen welche Oxidationsstufe das  $\text{Ni}_p$

## 1 Einleitung

als zentrale, nucleophile Spezies innehat. Des Weiteren ist nicht geklärt, ob der erste Schritt des Katalysezyklus die Bindung von CO oder die Methylierung ist. Der Theorie von S. W. RAGSDALE zur Folge binden sowohl das CO als auch die Methyl-Gruppe an das proximale Nickelatom ( $Ni_p$ ), was mit einem Oxidationsstufenwechsel des Nickels von I nach II verbunden ist. Die Methyl-Gruppe wird von einem Vitamin B<sub>12</sub>-Derivat, einem sogenannten corrinoiden Eisenschwefel-Protein (CFeSP), zur Verfügung gestellt. Sein Ursprung wird durch den Carbonyl-Zweig des Wood-Ljungdahl Weges genauer beschrieben (vgl. **Abb. 7**). Über eine C-C-Knüpfungsreaktion wird aus CO und der Methyl-Gruppe Acetat gebildet. Das Acetat wird thioltyisch durch ein Schwefelatom des Coenzym A vom  $Ni_p$  abgespalten und an Ersteres gebunden, sodass Acetyl-Coenzym A entsteht (vgl. **Abb. 6** und **Abb. 7**). Acetyl-Coenzym A kann daraufhin unter anderem für den Zellaufbau oder die ATP-Produktion genutzt werden.<sup>[56,57g,62,66]</sup>



**Abb. 7:** Wood-Ljungdahl Weg der autotrophen CO<sub>2</sub>- und CO-Fixierung. PFOR: Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase, MeTr: Methyltransferase, CFeSP: Corrinoides Eisen-Schwefel-Protein.<sup>[56]</sup>

### 1.5 Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen als Ligand- präkursoren

Die Untersuchung aktiver Zentren in Metalloproteinen ist oft mit Schwierigkeiten verbunden. So kann das umgebende Proteingerüst dem eigentlichen Fokus der Beobachtung im Weg stehen, sodass nur indirekte Methoden angewendet werden können. Des Weiteren erschwert die Nachahmung physiologischer Bedingungen (z. B. Elektronentransport, Sauerstoffanwesenheit oder -abwesenheit, Substratverfügbarkeit) das Studium *in vitro*.

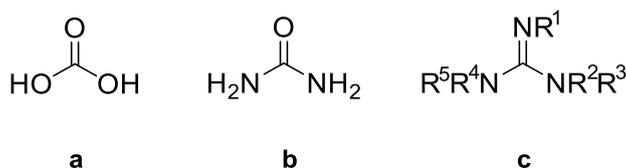
Die Metalloproteine sind *in vivo* in ein komplexes, evolutionäres System aus vorangegangenen, nebenbei ablaufenden und nachfolgenden Reaktionen eingebettet und angekoppelt. Die Nachahmung der aktiven Zentren durch synthetische Modellverbindungen bietet dahingegen eine besser zugängliche Methode zum Studium der zentralen Bestandteile von Metalloproteinen bzw. -enzymen. Dennoch werden bestimmte Anforderungen an diese Analoga gestellt. Sie müssen möglichst ähnliche strukturelle, chemische und funktionelle Eigenschaften wie ihre biologischen Vorbilder besitzen. Um dies gewährleisten zu können, ist eine geeignete Auswahl an Ligandensystemen notwendig, über die sich eben diese Eigenschaften steuern lassen. Als Beispiel für synthetische Liganden, die biologische Liganden nachzuahmen vermögen, seien Guanidine als Histidin-Imitatoren (siehe **Kap. 1.5.1**) und Thiolate als Cystein-Imitatoren (siehe **Kap. 1.5.2**) genannt.

#### 1.5.1 Guanidine: Eigenschaften und Syntheserouten

Neben der Nachahmung biologischer Schwefelliganden wie z. B. Cystein durch Thiolate hat die Suche nach brauchbaren Histidin-Imitatoren Wissenschaftler beschäftigt und vor einigen Jahren eine neue Ligandenklasse aufbauend auf Imidoharnstoff (Guanidin) hervorgebracht. Die essentielle Aminosäure Histidin (His) kann über ihre basische  $\delta$ - bzw.  $\epsilon$ -Imindonorfunktion des Imidazolringes Metallkationen koordinieren. Die synthetischen Analoga des Histidins, die Guanidine, verfügen ebenfalls über eine Imindonorfunktion zur Koordination und haben sich mit der Zeit zu einem festen Bestandteil eines breiten Spektrums an Modellligandensystemen bestehend aus Amininen, Pyridinen und Iminen entwickelt.<sup>[67,68]</sup> Aufgrund ihrer mit Histidin vergleichbaren Basizität und Koordinationseigenschaften eignen sich Guanidine eher dazu Histidin nachzuahmen als aliphatische Amine, Pyridine oder Schiff-Basen.<sup>[69]</sup>

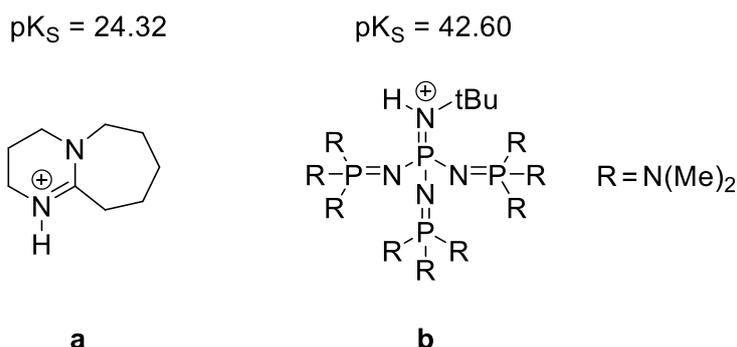
## 1 Einleitung

Strukturell leitet sich die Verbindungsklasse der Guanidine vom Harnstoff ab, dessen Iminoderivate sie sind. Die Grundverbindung ist jedoch die Kohlensäure (vgl. **Abb. 8**).<sup>[67,70]</sup> Die besonders große Basizität der Guanidine beruht auf der Resonanzstabilisierung des Kations über die beiden anderen N-Atome (+M-Effekt)<sup>[70]</sup> und reiht sie damit unter den stärksten organischen Neutralbasen ein, die auch als sogenannte „Protonenschwämme“ bezeichnet werden.<sup>[71]</sup>



**Abb. 8:** Strukturen von a) Kohlensäure, b) Harnstoff und c) Guanidinen.

Zu den stärksten organischen Neutralbasen zählen Phosphazene/Schwesinger-Basen wie zum Beispiel <sup>t</sup>Bu-P<sub>4</sub> und Amidine/Eschenmoser-Basen wie z. B. DBU (siehe **Abb.9**).<sup>[70,72e,73]</sup>



**Abb. 9:** Struktur und pK<sub>S</sub>-Wert (in MeCN) der Protonenschwämme:

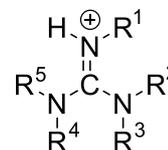
a) DBU und b) <sup>t</sup>Bu-P<sub>4</sub>.<sup>[70,73]</sup>

Die Stärke der Basizität ist jedoch maßgeblich von den Substituenten abhängig. Sie können bei asymmetrischer Verteilung z. B. Monoalkylierung die Symmetrie der Resonanzstabilisierung unterbrechen und damit eine Verminderung der Basizität bewirken oder aber bei einer Peralkylierung durch den zusätzlichen +I-Effekt der Alkylgruppen die Basizität erhöhen (vgl. **Tab. 3**).<sup>[72b,73]</sup> Sterisch anspruchsvolle Substituenten bewirken eine Verdrillung und damit geht eine verminderte Effizienz der Konjugation und der Hyperkonjugation einher, was einen Basizitätsverlust nach sich zieht.<sup>[67,73]</sup> Verhindern lässt sich dies, wenn das Guanidin in ein Ringsystem integriert ist und damit für eine effiziente Überlappung der N(p<sub>z</sub>)-Orbitale sorgt. Aryl- und Akzeptorsubstituenten tragen aufgrund ihres -I-Effektes zur Verringerung der Basizität bei, da sie dem Iminstickstoff die Elektronendichte entziehen.<sup>[67]</sup>

## 1 Einleitung

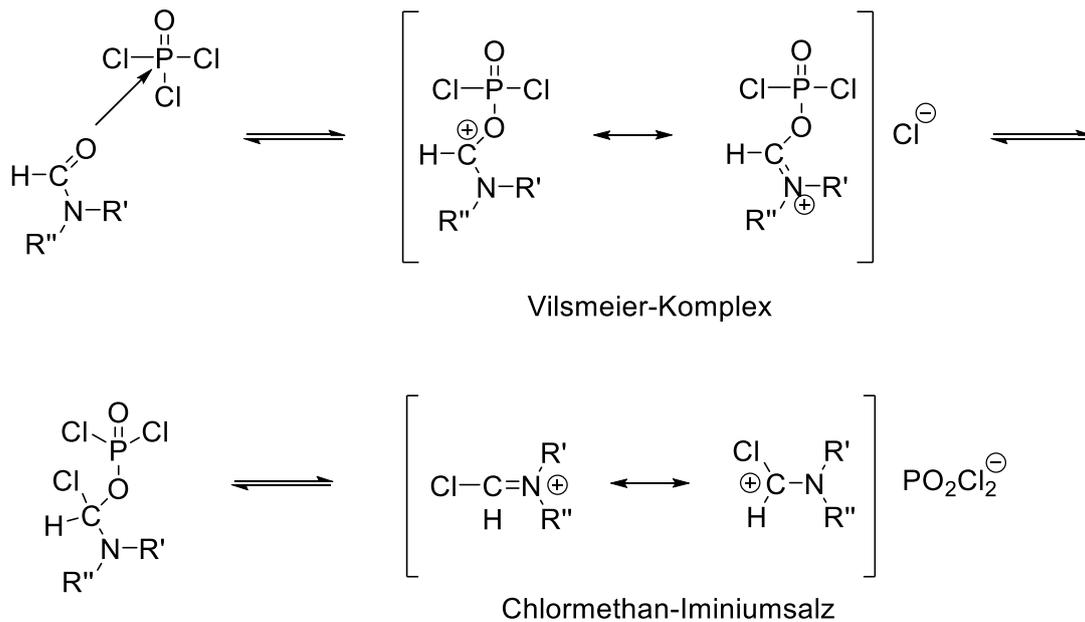
**Tab. 3:** pK<sub>S</sub>-Werte der konjugierten Säure von Guanidinen in H<sub>2</sub>O und MeCN<sup>[72b,73]</sup>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	pK <sub>S</sub> (H <sub>2</sub> O)	pK <sub>S</sub> (MeCN)
1	H	H	H	H	H	13.60	-
2	Me	H	H	H	H	13.40	-
3	Ph	H	H	H	H	10.77	-
4	Ac	H	H	H	H	8.20	-
5	H	Me	Me	Me	Me	13.60	23.30
6	Me	Me	Me	Me	Me	15.60	25.00
7	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr	13.80	-
8	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Me	-	25.43



Guanidine, wie z. B. die Aminosäure Arginin, können als polare, hydrophile Verbindungen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.<sup>[72b,74]</sup> Bei biologisch relevanten pH-Werten liegt Arginin protoniert vor und trägt so zur Löslichkeit des Proteins bei, in dem sie enthalten ist.<sup>[75,76]</sup> Im alkalischen Bereich ist Arginin ein neutraler Donorligand, der Metallkationen in zum Beispiel Cytochrom c-Enzymen koordiniert.<sup>[72-74,76,77]</sup> Die Koordination erfolgt über den +I- und +M-Effekt der Iminondonorfunktion mit entsprechenden Akzeptororbitalen seitens der d-Metalle.<sup>[72g,77a,78]</sup> Zusätzlich zu diesen wird ein Einfluss von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donorwechselwirkungen (Schiff-Basen) und  $\pi^*$ -Akzeptorwechselwirkungen (Amidoliganden) vermutet.<sup>[67,70,79]</sup> All diese Eigenschaften erlauben eine Vielzahl an Koordinationsmodi und die Abdeckung eines weiten Bereiches an Donoreigenschaften, sodass sowohl komplexchemische Anforderungen von Metallen quer durch das Periodensystem erfüllt werden können, als auch die Stabilisierung von Metallen in hohen Oxidationsstufen gewährleistet wird.<sup>[72g,77c,78,80]</sup>

Synthetisch lassen sich Guanidine zum Beispiel über eine der Vilsmeier-Reaktion analogen Syntheseroute herstellen. In der Vilsmeier-Reaktion werden aktivierte Aromaten formyliert. Ein äquimolares Gemisch aus N,N-disubstituiertem Formamid und Phosphorochlorid (POCl<sub>3</sub>) reagiert zum primären Vilsmeier-Komplex, der zum Chlormethaniminium-Salz weiterreagiert (siehe **Abb. 10**). Das entstandene Kation greift elektrophil in einer Substitutionsreaktion den Aromaten an. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird das Formylierungsprodukt erhalten. Alternativ zu POCl<sub>3</sub> ist die Verwendung von Phosgen (COCl<sub>2</sub>) möglich. Zur Synthese von Guanidinen wird die Aktivierung von Harnstoffderivaten (z. B. Dicarbonsäureamide) in Form von Vilsmeier-Salzen bzw. Iminium-Salzen genutzt, die mit Aminen zur Reaktion gebracht werden.



**Abb. 10:** Bildung des reaktiven Iminiumsalzes während der Vilsmeier-Reaktion.

Wird die Reaktion in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt, wird der Übergang zur Zwischenstufe, dem Guanidinium-Salz, erleichtert. Die Zugabe von NaOH deprotoniert die Hilfsbase und erlaubt deren Entfernung, während die Zwischenstufe als Feststoff zurückbleibt. Dieser wird mit 50%iger KOH-Lösung deprotoniert, um so das Guanidin zu erhalten. Das oben beschriebene Syntheseprotokoll zur „Eintopf-Synthese“ wurde erstmals von W. KANTLEHNER und Mitarbeitern angewendet. Auf diese Weise lassen sich pentasubstituierte Guanidine, Bis- und Trisguanidine herstellen.<sup>[81a]</sup> Ein weiterer Syntheseweg stellt die BREDERECK-Methode dar. Mit ihr lassen sich pentaalkylierte und aryltetraalkylierte Guanidine darstellen. Die Methode beruht ebenfalls auf der Umsetzung von Harnstoffen mit  $\text{POCl}_3$  und Aminen. Die Verwendung eines äquimolaren Gemisches an Reaktanden ist möglich, doch ein Überschuss an Amin und  $\text{POCl}_3$  hat sich als präparativ vorteilhaft erwiesen.<sup>[82]</sup> Der Einsatz von Thioharnstoffen erweist sich ebenfalls als günstig. Das mag an der größeren Nucleophilie des Schwefels liegen, durch die der primäre Angriff des  $\text{POCl}_3$  erleichtert wird.<sup>[83]</sup> Nachteilig an dieser Methode sind die relativ langen Reaktionszeiten von bis acht Stunden.<sup>[84]</sup>

Als weitere Syntheseroute eignet sich die Umsetzung von Isocyanidchloriden mit primären oder sekundären Aminen. So lassen sich unsymmetrisch tri-, tetra- und pentasubstituierte Guanidine synthetisieren, da die dafür essentielle Isolierung der Chlorformamidin-Zwischenstufe möglich ist.<sup>[85]</sup> 1965 fanden Guanidine durch R. LONGHI und R.S. DRAGO erstmalig Verwendung als Neutralliganden. Sie vermuteten aufgrund der hohen Basizität von TMG gute Donoreigenschaften.<sup>[72g]</sup> K. WADE und B. K. WYATT gelang 1970 die Synthese hydrolyseempfindliche Addukte von TMG an Aluminiumalkyle und Aluminiumtrichlorid.<sup>[86]</sup>

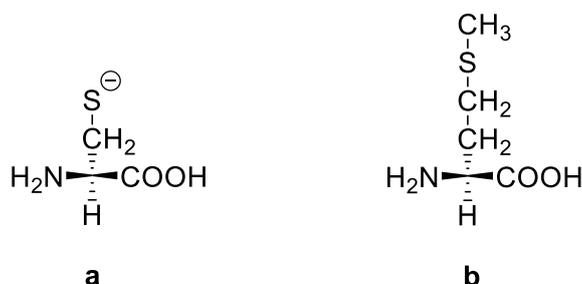
## 1 Einleitung

Der Nachweis einer N-Koordination von neutralem Arginin in Cytochrom c wurde durch  $[\text{PtCl}(\text{trpy})]^+$  als Marker ermöglicht.<sup>[76,77]</sup> Über die ersten chelatisierenden Guanidinliganden in Form einer Pyridinazofunktion wurde durch K. T. LEFFEK und A. JARCZEWSKI berichtet.<sup>[87]</sup> Ungewöhnliche Komplexe tetrasubstituierter Guanidine wurden durch Umsetzung von Diiodobis(N-isocandialkylamin)-platin(II)-Verbindungen mit sekundären Aminen erhalten.<sup>[88]</sup> Triphenylguanidine als Liganden für Cobalt, Silber und Mangan gehen auf P. J. BAILEY und Mitarbeiter zurück.<sup>[89]</sup> Die Aminierung von koordiniertem Dimethylcyanamid führte zu DMGhaltigen Komplexen von Osmium, Cobalt und Platin.<sup>[77b]</sup> Die ersten Tetramethylguanidino-Liganden mit aromatischem Grundgerüst gehen auf P. PRUSZYNSKI zurück.<sup>[82,90]</sup>

N. KUHN und Mitarbeiter berichteten 1998 über die Synthese und koordinationschemische Anwendung von chelatisierenden, neutralen Bisguanidinen<sup>[91]</sup>, ebenso wie G. HENKEL et al.<sup>[69,92]</sup> und J. D. SUNDERMEYER et al.<sup>[72c+d,79,93]</sup> Darauf folgten Arbeiten an tripodalen Guanidinen und ihren Cu(I)-Komplexen, die die Fähigkeit zur Sauerstoffaktivierung besitzen.<sup>[94,95]</sup> Die gesamten synthetischen Bemühungen laufen in einer umfassenden Liganden-Bibliothek<sup>[78]</sup> zusammen, die unter anderem aliphatische und aromatische Bisguanidine, sowie Komplexe mit vielen verschiedenen Nebengruppenelementen von Mn bis Zn, Ag, Pd, Pt enthält.<sup>[96]</sup> Solche Guanidinkomplexe weisen interessante chemische und strukturelle Eigenschaften auf<sup>[97]</sup> wie z. B. die bei der Lactid-Polymerisation katalytisch aktiven Zink-Guanidin-Komplexe.<sup>[98]</sup>

### 1.5.2 Biochemische Aspekte von Thiolaten

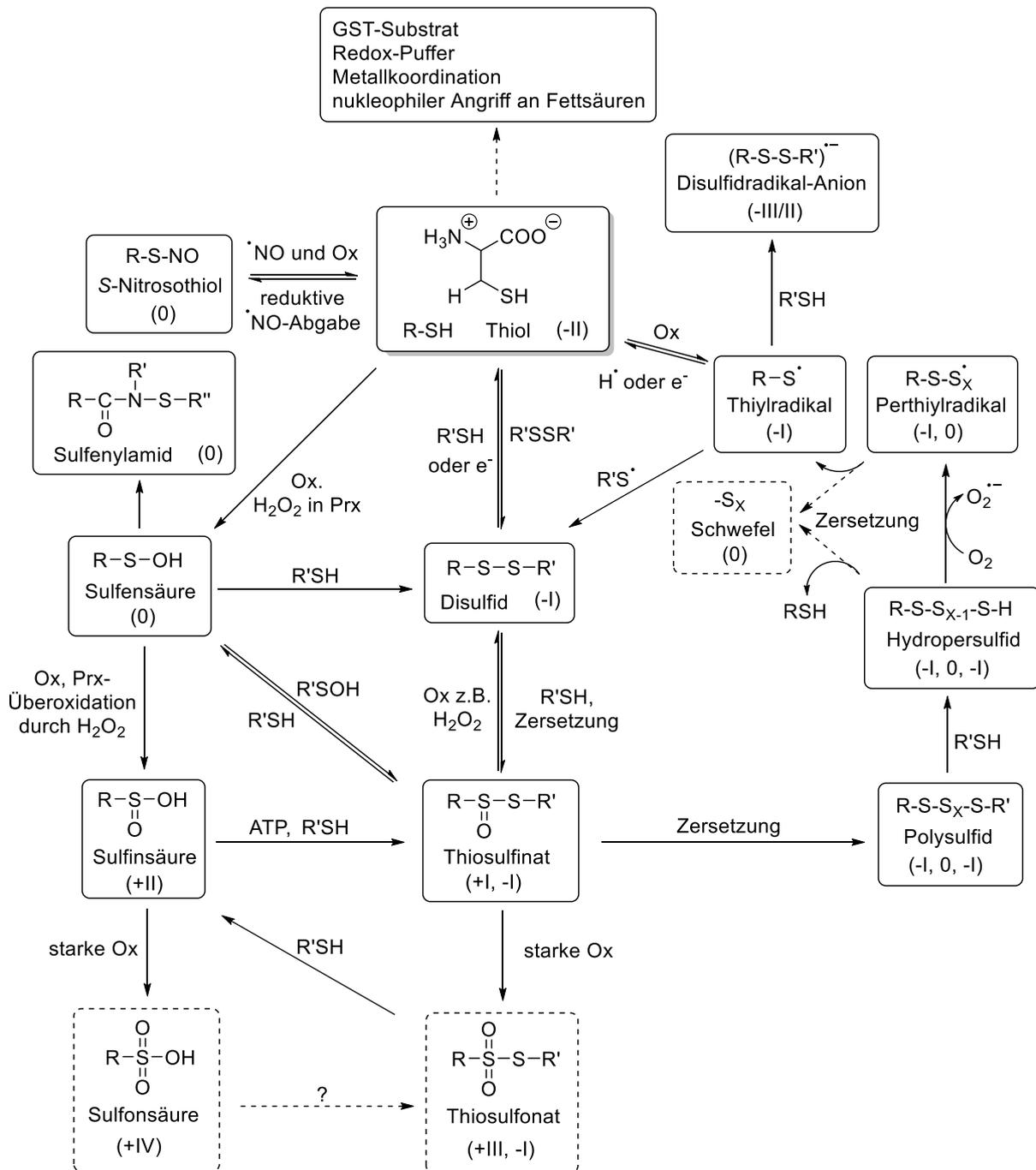
Schwefelhaltige Verbindungen spielen in biochemischen Prozessen eine wichtige Rolle, z. B. in Form von stabilisierenden Liganden (Cystein, Methionin) in Metalloproteinen oder als Bestandteil redoxaktiver Schutzmechanismen (Gluthathion). Als schwefelhaltige Liganden agieren die essentiellen Aminosäuren Cystein (Cys) mit seinem deprotonierten, negativ geladenen Thiolat-Ende ( $\gamma$ -S) und Methionin (Met) mit seiner neutralen Thioether-Funktion ( $\delta$ -S) (siehe **Abb. 11**).<sup>[2]</sup>



**Abb. 11:** a) Cystein (Cys) und b) Methionin (Met).<sup>[2]</sup>

# 1 Einleitung

Unter physiologischen Bedingungen zeichnen sich beide Aminosäuren durch eine Redoxaktivität aus, die eine Vielfalt an posttranslatorischen Proteinmodifikationen erlaubt, wie z. B. die Faltung eines Proteins um Zugang für Substrate zu ermöglichen oder die Steuerung der Oxidationsstufe am Metall („unready state“ → „ready state“). Darüber hinaus können die ungewöhnlichen Redoxstufen, die von +VI bis -II rangieren, an einer Vielzahl von metallunabhängigen Redoxreaktionen beteiligt sein (vgl. **Abb. 12**).<sup>[99]</sup>



**Abb. 12:** Übersicht über Bildungs- und Umwandlungswege biologischer Schwefelverbindungen ausgehend vom Cystein.<sup>[99]</sup>

## 1 Einleitung

---

Mit diesem weiten Spektrum an Oxidationsstufen gehen ebenso unterschiedliche Eigenschaften einher wie z. B. das Koordinationsverhalten oder die biologische Aktivität.<sup>[99]</sup> In dieser Hinsicht kann Cystein als „Redox-Chamäleon“ bezeichnet werden, das als zentrale Aminosäure nicht nur an verschiedenen Redoxreaktionswegen sondern auch an Austausch-, Radikalreaktionen, Atom-, Elektron-, Hydridtransferreaktionen und der Proteinfaltung teilnimmt.<sup>[99-104]</sup> Das Cystein enthaltende Gluthathion, ein essentielles Tripeptid ( $\gamma$ -Glu-Cys-Gly, GSH), zeichnet sich durch eine besondere Redoxaktivität *in vivo* aus. Es ist unter anderem für die Aufrechterhaltung des intrazellulären Redoxgleichgewichtes verantwortlich und kann leicht zum Disulfid (GSSG) oxidiert werden ( $E^\circ(\text{GSSG}/2\text{GSH}) = -240 \text{ mV (NHE)}$ ).<sup>[105]</sup> Das Verhältnis zwischen reduziertem Thiol und oxidiertem Disulfid nimmt Einfluss auf das allgemeine, intrazelluläre Thiol-Redoxpotential. Sind Zellen oxidativem Stress in Form eines physiologischen Überschusses an reaktiven Sauerstoffspezies sogenannten ROS (z. B. Superoxid-Anionradikale, Wasserstoffperoxid, Hydroxylradikale) ausgesetzt, sinkt das Verhältnis von GSH zu GSSG. Dies hat Einfluss auf zelluläre Proteine, die DNA sowie Membranen und kann zur ihrer Deaktivierung oder Schädigung beitragen.<sup>[99,100]</sup> Eine solche Beeinträchtigung wird im Zusammenhang mit Alzheimer, rheumatischer Arthritis, Diabetes, Krebs und dem generellen Alterungsprozess betrachtet.<sup>[106-109]</sup> Innerhalb der durch ROS begünstigten Redoxkaskade sind Disulfide keine zwangsläufigen Endprodukte. Weiteroxidation kann zu Disulfid-S-monoxiden (Thiosulfinate,  $\text{RS(O)SR}$ ) und Disulfid-S-dioxiden (Thiosulfonate,  $\text{RS(O)}_2\text{SR}$ ) führen (vgl. **Abb. 12**). Sie unterstützen den Reaktionsweg des Cysteins über Redoxkaskaden hin zu Sulfen- und Sulfinsäuren, sowie die Gluthathionylierung von Proteinen und die damit einhergehende Proteindeaktivierung.<sup>[99,100]</sup>

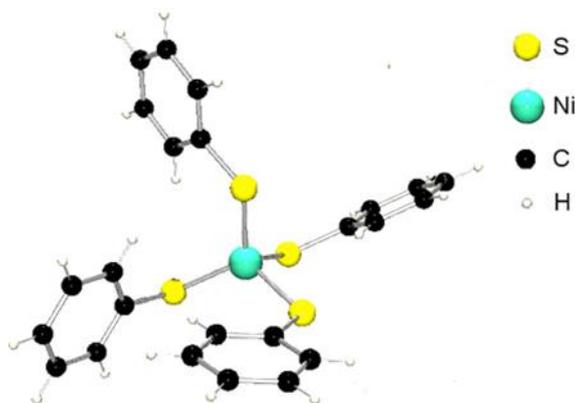
Neben den vielfältigen Redoxeigenschaften schwefelhaltiger Verbindungen *in vivo* gründet das Interesse an ihnen auch auf ihren koordinationschemischen Eigenschaften, insbesondere denen der Thiolate. Als „weiche“, elektronenreiche Liganden, definiert nach R. G. PEARSON<sup>[110]</sup>, können sie ein breites Spektrum an ein- und mehrkernigen Metallkomplexen stabilisieren. Dabei sind sie bezüglich ihrer Koordination und Bindung sehr variabel. Monofunktionelle Thiolate können terminal,  $\mu_2$ - oder  $\mu_3$ -verbrückend agieren.<sup>[111,112]</sup> Als Beispiele für Proteine, die über Metallkomplexe mit teilweise oder vollständiger Schwefelkoordination verfügen, sind folgende zu nennen: am mikrobiellen Stoffwechsel beteiligte Hydrogenasen<sup>[113]</sup>, CO-Dehydrogenase/Acetyl-Coenzym A-Synthase<sup>[114,115]</sup> und Metallthioneine. Letzter genannten wird die Speicherung und der Transport von Metallen, entgiftende Eigenschaften, sowie Beteiligung an Schutzmaßnahmen gegen oxidativen Stress nachgesagt.<sup>[116,117]</sup>

## 1.6 Stand der Forschung

Das Interesse an Metallschwefelverbindungen beruht jedoch nicht nur auf ihrer strukturellen Analogie zu aktiven Zentren in Metalloproteinen<sup>[79,80]</sup> sondern unter anderem auch auf ihrem Nutzen als heterogene Katalysatoren in der Industrie<sup>[81,82]</sup> und als Supraleiter.<sup>[83-86]</sup> In der Vergangenheit wurde eine Vielfalt an Schwefeldonorliganden synthetisiert, die mit verschiedensten Metallen zur Reaktion gebracht wurden, doch nachfolgend liegt der Fokus zum einen auf Nickelkomplexen mit vollständiger Schwefelligandensphäre (siehe **Kap. 1.6.1**) und zum anderen auf solchen mit Guanidinen als Liganden (siehe **Kap. 1.6.2**)..

### 1.6.1 Nickelkomplexe mit vollständiger Schwefelligandensphäre

Besonders intensiv wurden Nickelkomplexe mit Thiophenolderivaten als Liganden untersucht, unter anderem aufgrund ihrer guten Kristallisationseigenschaften. Diesen einkernigen Metallkomplexen ist eine tetraedrische NiS<sub>4</sub>-Einheit zu eigen (vgl. **Abb. 13**), ähnlich wie bei schwefelhaltigen Arylliganden.<sup>[87,88a]</sup> Dieser Umstand ist unter anderem auf den sterischen Anspruch der Ligandengruppen zurückzuführen. Sie können in einer tetraedrischen Koordination mit einem Winkel von ca. 109° einen größeren Abstand zueinander einnehmen als vergleichsweise in einer quadratisch-planaren Koordination, in der der entsprechende Winkel nur 90° beträgt. Im Wesentlichen entscheidet jedoch die Stärke des Ligandenfeldes über die Koordinationsgeometrie der Komplexe (siehe **Kap. 3**).<sup>[88b]</sup>

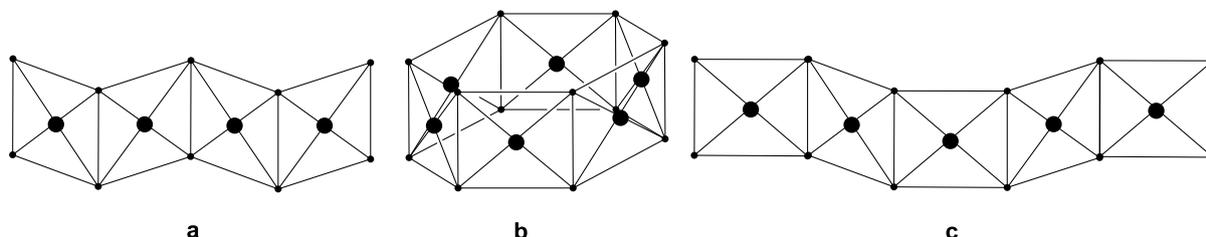


**Abb. 13:** Struktur des tetraedrischen  $[\text{Ni}(\text{SPh})_4]^{2-}$  Anions.<sup>[88]</sup>

Für räumlich weniger anspruchsvoll Alkanthiolate als Liganden werden quadratisch-planare NiS<sub>4</sub>-Einheiten beobachtet.<sup>[89]</sup> Diese haben eine große Tendenz zur Kondensation, die zu drei verschiedenen Verknüpfungsmustern führt. Durch *cis*-Kondensation bilden sich cyclische  $[\text{NiS}_2]_n$ -Gerüste wie z. B. in  $[\text{Ni}_4(\text{SC}_6\text{H}_{11})_8]^{[90]}$  aus, während es bei der *trans*-Kondensation zur Bildung unendlicher  $[\text{NiS}_2]$ -Bänder kommt ( $[\text{Ni}(\text{SMe})_2]_n$ ).<sup>[91]</sup> Darüber hinaus ist eine Mischform aus *cis*- und *trans*-Kondensation möglich (siehe **Abb. 14**). Neben den einkernigen Metallkomplexen mit terminalen Thiolatliganden gibt es ein weites Spektrum an

## 1 Einleitung

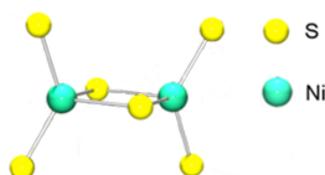
mehrkernigen Verbindungen mit sowohl verbrückenden als auch terminalen Thiolaten. Die nachfolgende Zusammenfassung beschränkt sich auf zweikernige Nickelkomplexe. Es sind zweikernige, in Metallproteinen enthaltene Metallkomplexe mit schwefelreicher Umgebung, die den Anstoß zur Synthese solcher möglicherweise als Modellverbindung dienenden Komplexe gegeben haben.



**Abb. 14:** Kondensationsarten quadratisch-planarer  $\text{NiS}_4$ -Einheiten:

a) *trans*, b) *cis*, c) Mischform.<sup>[92,93]</sup>

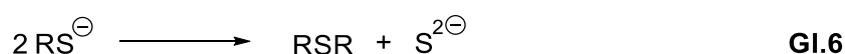
Als Beispiel für zweikernige Nickelthiolat-Komplexe des Typs  $[\text{Ni}_2(\text{SR})_6]^{2-}$  sei  $[\text{Ni}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$  genannt. Er besteht aus quadratisch-planaren  $\text{NiS}_4$ -Einheiten mit einer mittleren Bindungslänge von 2.22(8) Å zwischen Ni und  $\mu_2$ -verbrückendem Thiolatliganden, sowie 2.208 Å für die Bindungslänge zwischen Ni und dem terminalen Thiolatliganden.<sup>[94]</sup> Im Vergleich zu den weniger raumgreifenden Alkylthiolatliganden zeichnen sich die Nickelkomplexe mit Aryl- ( $[\text{Ni}_2(\text{S}-2,4,5\text{-iPr}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_5]^{2-}$ ) bzw. Arenthiolatliganden ( $[\text{Ni}_2(\text{S}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_6]^{2-}$ ) durch größere, durchschnittliche Ni-S-Abstände aus (2.275 bzw. 2.281 Å). Interessant dabei ist auch, dass das zuerst genannte Anion über ein ditetraedrisches  $\text{Ni}_2\text{S}_5$ -Gerüst verfügt, in dem beide Ni(II) tetraedrisch koordiniert sind. Diese beiden  $\text{NiS}_4$ -Tetraeder sind über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft. Das zweitgenannte Anion hingegen weist ein quadratisch-planares  $\text{Ni}_2\text{S}_6$ -Gerüst auf und ist damit eines von wenigen Beispielen, in denen Arenthiolate mit Ni(II) quadratisch-planare anstelle von tetraedrischen Komplexe eingehen.<sup>[95]</sup> Für Nickelalkanthiolat-Komplexe findet man wie oben bereits erwähnt hauptsächlich eine quadratisch-planare Geometrie, doch mit  $[\text{Ni}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]\text{Na}_2 \cdot 4\text{MeCN}$  wurde eine Verbindung synthetisiert, in der die Metallatome über eine tetraedrische Koordination verfügen (siehe **Abb. 15**).



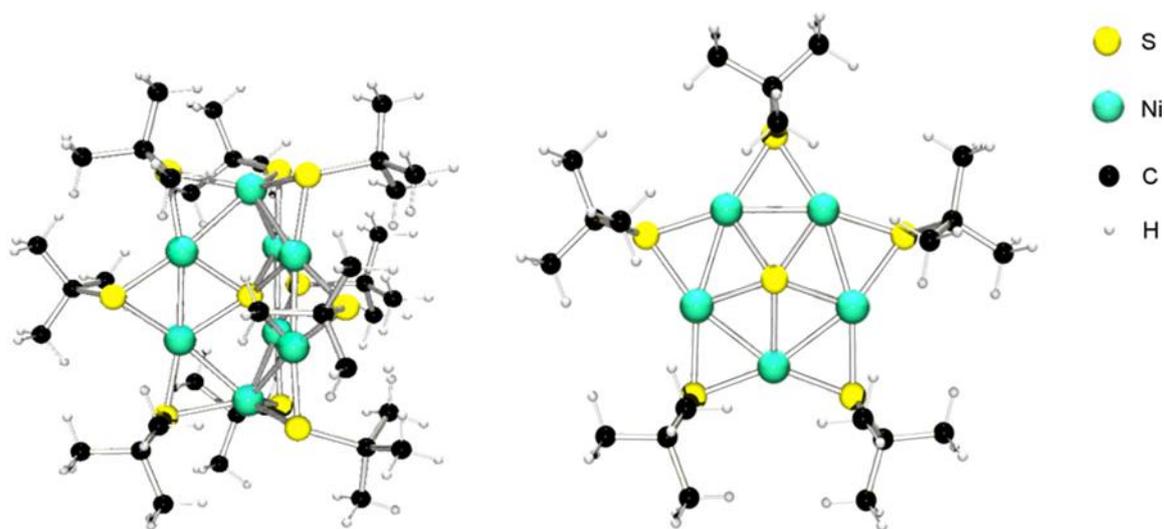
**Abb.15:**  $\text{Ni}_2\text{S}_6$ -Grundgerüst des Komplex-Anions  $[\text{Ni}_2(\text{S}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ .<sup>[88]</sup>

## 1 Einleitung

Anders als andere Tetraeder, die flächenverknüpft sind, weist dieser Komplex eine Kantenverknüpfung auf.<sup>[96]</sup> Durch diese Merkmale des Nickels und seiner unmittelbaren Ligandensphäre ist der Komplex eng mit dem aktiven Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas* verwandt.<sup>[12,96]</sup> Das Redoxverhalten schwefelhaltiger Liganden kann dazu genutzt werden niedervalente Nickelthiolat-Komplexe herzustellen. Dabei wird zweiwertiges Nickel durch den Thiolatschwefel zu Ni(I) unter Disulfidbildung reduziert (siehe **Gl. 5**). Die Thiolatliganden vermögen aber auch mit sich selbst zu reagieren, sodass als Produkte Thioether und Sulfid-Ionen hervorgehen (vgl. **Gl.6**).



Diese Bausteine erlauben die Synthese von Komplex-Anionen wie z. B.  $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^{-[97]}$  oder  $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_9]^{-[72]}$  (siehe **Abb. 16**). Das Komplexanion  $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^{-}$  setzt sich aus einem regelmäßigen Fünfeck bestehend aus Ni-Atomen zusammen, in dessen Zentrum sich ein  $\mu_5$ -verbrückendes Sulfid-Ion aufhält, während die übrigen fünf Thiolatliganden an den jeweiligen fünf Eckpunkten des Ni-Fünfecks terminal gebunden sind. Daraus ergibt sich für die Ni-Atome eine annähernd trigonal planare Koordination. Der Ni- $\mu_5\text{S}$ -Abstand und der Ni- $\mu_2\text{S}$ -Abstand betragen 2.179 bzw. 2.163 Å.<sup>[97]</sup>



**Abb. 16:** Strukturen von  $[\text{Ni}_8(\text{S}^t\text{Bu})_9]^{-}$  links und  $[\text{Ni}_5\text{S}(\text{S}^t\text{Bu})_5]^{-}$  rechts.<sup>[72,88,97]</sup>

Da es sich um einen niedervalenten Komplex mit einer Oxidationsstufe von +1.2 handelt, liegen formal zwei verschiedene Oxidationsstufen am Nickel vor. Diese kann man als vier Ni(I) und einem Ni(II) auffassen, deren Positionen sich aber nicht eindeutig in dem Komplex zuordnen lassen können, da es sich um ein stark delokalisiertes System handelt.

Das zweite Komplexanion  $[\text{Ni}_8(\text{S}^t\text{Bu})_9]^-$  enthält ein  $\text{Ni}_8\text{S}_9$ -Gerüst, das sich aus einem trigonalen Prisma aus Ni-Atomen zusammensetzt, dessen Dreiecksflächen von zwei Nickelatomen überkappt werden und in dessen Kern ein  $\mu_6$ -Sufid-Schwefel ruht. Daraus ergibt sich auch hier eine annähernd trigonale Koordination für die Nickelatome. Die mittlere Oxidationsstufe der Nickelatome beläuft sich auf +1.25 und entspricht damit formal sechs Ni(I) und zwei Ni(II).<sup>[72,88,98]</sup>

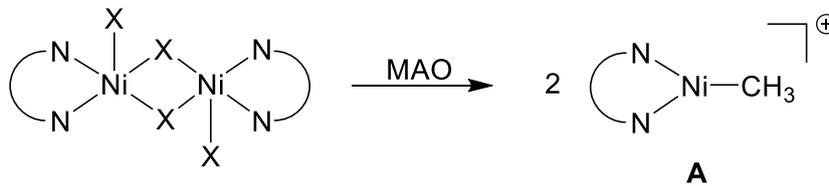
### 1.6.2 Nickelkomplexe mit stickstoffhaltigen Liganden

Die Erforschung und der Nachbau katalytisch aktiver Metalloenzyme, in denen stickstoffhaltige Liganden zum Tragen kommen, haben ein weites Spektrum an N-Donorliganden geschaffen, das von Aminen über Pyridinen bis hin zu Iminen reicht.<sup>[67,68]</sup> Einige dieser Liganden wurden mit Übergangsmetallen wie zum Beispiel Nickel umgesetzt. Aus diesen Synthesen geht eine Vielzahl von Ni(II)-Komplexen mit N-Donorliganden hervor, deren Grundgerüst von Alkyl- bis hin zu komplexverbrückten Arylsystemen mit variablen Substituenten reicht. Aus dieser Fülle an Verbindungen wird auf einige ausgewählte Komplexe mit N,N- und N,N,N-Koordination eingegangen. Auch wenn sie sich in Koordinationsgeometrie und Donorstärke der Liganden unterscheiden mögen, so wurden viele von ihnen auf ihre Eignung zur Katalyse der Oligomerisation und Polymerisation von Olefinen getestet.<sup>[99-105]</sup>

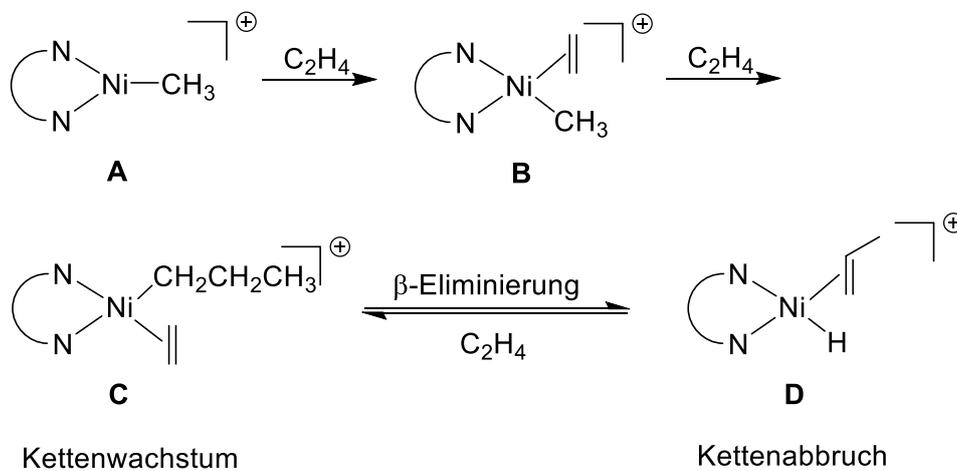
Zu den Ni(II)-Komplexen mit N,N-Liganden zählen unter anderem die von T. V. LAINE et al. synthetisierten zweikernigen Komplexe. In ihnen weist das Nickel eine Koordinationszahl von fünf auf. Das unsymmetrische, bidentate 2,6-Bis(1-Methylethyl)-N-(2-pyridinylmethyl)-phenylamin verfügt über zwei Stickstofffunktionen und bildet zusammen mit den  $\mu_2$ -verbrückenden Halogeniden (Cl oder Br) die quadratische Grundfläche der quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie. Die Spitze dieser Pyramide wird von einem terminalen Halogenid (Cl oder Br) besetzt. Die eigentliche katalytisch aktive Verbindung für die Olefinpolymerisation wird durch die Umetzung des Nickel-Komplexes mit MAO (Methylaluminoxan) dargestellt (siehe **Abb. 17**). Dabei werden die Halogenide unter Aufbruch des zweikernigen Komplexes durch MAO entfernt und es kommt zur Methylierung durch dieses. Es entsteht die Verbindung **A**, die als „resting state“ des Katalysators bezeichnet wird.<sup>[99a]</sup> Wird **A** gegenüber Ethylen exponiert, koordiniert dieses an die freie Bindungsstelle und es resultiert Verbindung **B** (vgl. **Abb. 18**). Über wandernde Insertion und Koordination eines weiteren Ethylen-Moleküls wird das Kettenwachstum erreicht (**C**). Findet eine  $\beta$ -H-Eliminierung statt, ergibt sich **D** und hat eine Terminierung des Kettenwachstums zur Folge. Die Eliminierung ist gerade bei späten Übergangsmetallen eine häufig auftretende

## 1 Einleitung

Konkurrenzreaktion und führt zu geringer Aktivität des Katalysators, sowie kurzen Polymerketten mit geringem Molekulargewicht.<sup>[100-101]</sup> Durch geeignete Wahl der Liganden können jedoch die Aktivität des Katalysators, die Kettenlänge und der Verzweigungsgrad beeinflusst werden.<sup>[102a]</sup>

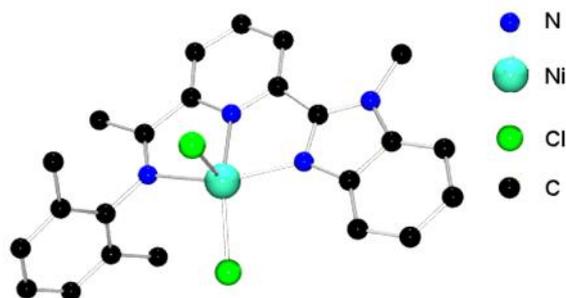


**Abb. 17:** Schema zur Bildung des Katalysators **A**.<sup>[105a]</sup>



**Abb. 18:** Schema zur Olefinpolymerisation.<sup>[105a]</sup>

P. HAO und Mitarbeiter haben unter anderem Ni(II)-Komplexe mit N,N,N-Liganden auf der Basis von 2-(1-Methyl-2-benzimidazol)-6-(1-aryliminoethyl)pyridinen dargestellt, wie z. B. **L<sup>1</sup>NiCl<sub>2</sub>** (vgl. **Abb. 19**). Das Ni<sup>2+</sup> wird verzerrte, trigonal-bipyramidal durch drei Donor-Stickstoffatomen und zwei terminalen Chloriden koordiniert. Wie bei den Komplexen von T. V. LAINE et al. wird der Katalysator aus dem Ni-Komplex mit Hilfe von Cokatalysatoren (MAO oder Et<sub>2</sub>AlCl) unter Halogenid-Abstraktion und Alkyladdition generiert.<sup>[103a]</sup>



**Abb. 19:** Struktur von **L<sup>1</sup>NiCl<sub>2</sub>** ohne H-Atome.<sup>[103a]</sup>

## 2 Zielsetzung

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln deutlich wurde, sind chemische Verbindungen, die sowohl über Schwefel- als auch Stickstoffdonorfunktionen verfügen, von wissenschaftlichem Interesse. In der Natur ermöglichen diese Elemente in Form von Thiolaten (Cystein), Thioethern (Methionin) und Iminen (Histidin) eine Vielfalt an lebenswichtigen Metallen unter anderem innerhalb von Enzymen zu koordinieren und zu stabilisieren. Diese Vielfalt in Struktur und Eigenschaften wird unter anderem durch das Zusammenspiel von Elektronendonatoren (Thiolat-S, Imin-N) und –akzeptoren in Form von Übergangsmetallionen wie zum Beispiel Eisen, Kupfer und Nickel geprägt.

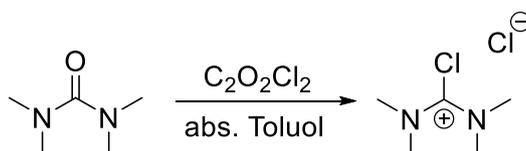
Um das zugrunde liegende Wechselspiel dieser biochemischen Akteure eingehender nachvollziehen zu können, werden vorwiegend nickelhaltige Komplexe in den Fokus dieser Arbeit gerückt. Ausgehend von Nickel(II)- und Cobalt(II)-Salzen sollen neue Metallkomplexe mit S,N-Donorfunktionen synthetisiert und anschließend spektroskopisch und elektrochemisch untersucht werden. Neben der strukturellen Aufklärung der Komplexe mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse werden elektronische Fragen anhand von UV/Vis-Spektren und Cyclovoltagrammen betrachtet. Darüber hinaus werden die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten Komplexe mit motivanalogen Verbindungen aus der Literatur mit besonderem Fokus auf ihren Guanidinfunktionen verglichen. Damit lassen sich die Ziele dieser Arbeit wie folgt zusammenfassen:

1. Synthese nickel- bzw. cobalthaltiger Komplexe mit Guanidinthiolat-Liganden ausgehend von Disulfidbisguanidinen (**Kap. 6**).
2. Charakterisierung der synthetisierten Komplexe mittels spektroskopischer und elektrochemischer Methoden (**Kap. 3**).
3. Vergleich literaturbekannter, motivanaloger Verbindungen mit besonderem Fokus auf ihren Guanidinfunktionen (**Kap. 4**).

## 3 Übergangsmetallkomplexe

### 3.1 Synthetische Aspekte

Dieser Arbeit liegt die Synthese von Übergangsmetallkomplexen zugrunde. Als Metallquellen wurden Nickel(II)- und Cobalt(II)salze ausgewählt und mit S,N-Donorliganden in Form von Guanidin-Hybridliganden bzw. Guanidinthiolaten zur Reaktion gebracht. Die in den Liganden und damit auch in den Komplexen enthaltenen Guanidinfunktionen werden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Molekül- und Koordinationsgeometrie mit besonderem Augenmerk auf die Ausprägung der Delokalisation der Elektronendichte innerhalb der Guanidinfunktionen untersucht. Die verwendeten aliphatischen, guanidinhaltigen Disulfid-Liganden (**P1**, **P2**; **P** = Präkursor) werden ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Cystamindihydrochlorid (Fa. TCI) mit den Vilsmeier-Salzen (TMG (**V1**) und DMEG (**V2**)) nach KANTLEHNER et al. erhalten und wurden erstmals von M. BERNARD synthetisiert<sup>[81]</sup>. Diese Synthesevorschrift hat sich durch ihre „Eintopf-Synthese“ mit guten Ausbeuten, Reinheiten und dem breiten Spektrum an verwendbaren Edukten als besonders geeignet erwiesen. Durch sie ist der Aufbau einer umfangreichen Guanidin-Bibliothek gelungen.<sup>[78,106]</sup> Die Darstellung der in dieser Synthese verwendeten Vilsmeier-Salze wurde durch HIMMEL et al.<sup>[107a]</sup> optimiert. Sie ersetzen das giftige und als gasförmigen Stoff schwieriger handhabbare Phosgen, das durch EILINGSFELD et al.<sup>[107b]</sup> genutzt wurde, durch das flüssige und weniger giftige Oxalylchlorid (siehe **Abb. 20**).<sup>[107a]</sup>

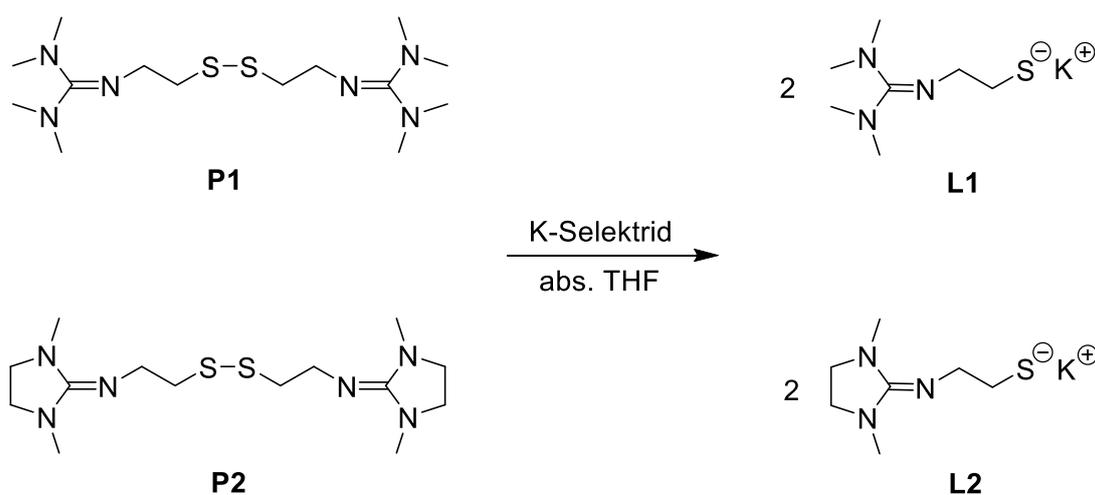


**Abb. 20:** Reaktionsschema zur Synthese des Vilsmeier-Salzes **V1**.

Dank der von KANTLEHNER et al.<sup>[81a]</sup> entwickelten Synthesevorschrift ist es möglich weitere koordinierende Gruppen einzuführen und sogenannte Guanidin-Hybridliganden zu erhalten. Zur Einführung für die komplexrelevante Thiolatfunktion wird eine Disulfid-Schutzgruppe ausgewählt, da sie präparativ gut zugänglich gegenüber der reduktiven Disulfid-Spaltung mit Hilfe eines Borhydrids ist. Die Verwendung von K-Selektrid (Kaliumtri-sec-butylborhydrid) ist besonders geeignet, da die Verbindung dafür bekannt ist, selektiv die S-S-Bindung von Disulfiden anzugreifen. So entstehen aus einem Mol Disulfid zwei Mol des entsprechenden Kaliumthiolats **L1** bzw. **L2** (siehe **Abb. 21**). Somit sind beide koordinationschemisch relevanten Gruppen, S- und N-Donorfunktion in Form einer Thiolatfunktion und eines Imin-Stickstoffes, in den Liganden enthalten. Die Komplexsynthese erfolgt mit Übergangsmetall-

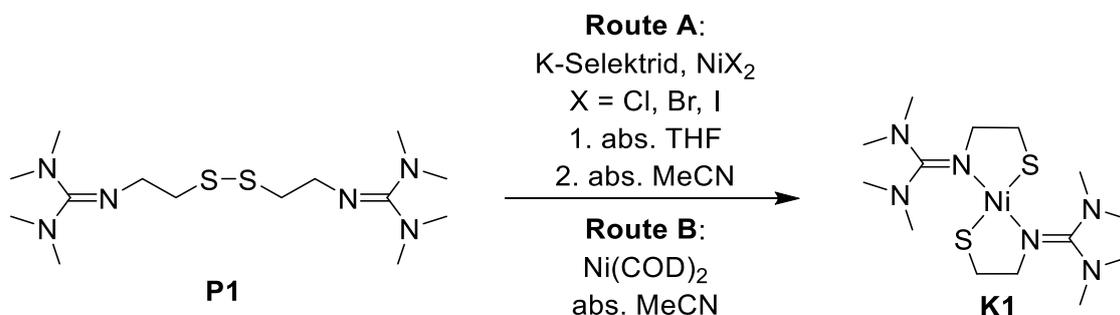
### 3 Übergangsmetallkomplexe

halogeniden von Nickel und Cobalt unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen. Der Vorteil der Verwendung von halogenhaltigen Metallverbindungen in der Gegenwart von Alkalimetall-Ionen wie zum Beispiel Kalium aus K-Selektrid liegt in der Bildung von Kaliumhalogeniden. Sie sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich und können durch ihre Bildung die Triebkraft der Komplexbildungsreaktion erhöhen. Nichtsdestotrotz geht ein kleiner Prozentsatz der Kaliumhalogenide in Lösung, sodass diese während des Kristallisationsprozesses als Kaliumsalze ebenfalls ausfallen können und von dem Produkt getrennt werden müssen.

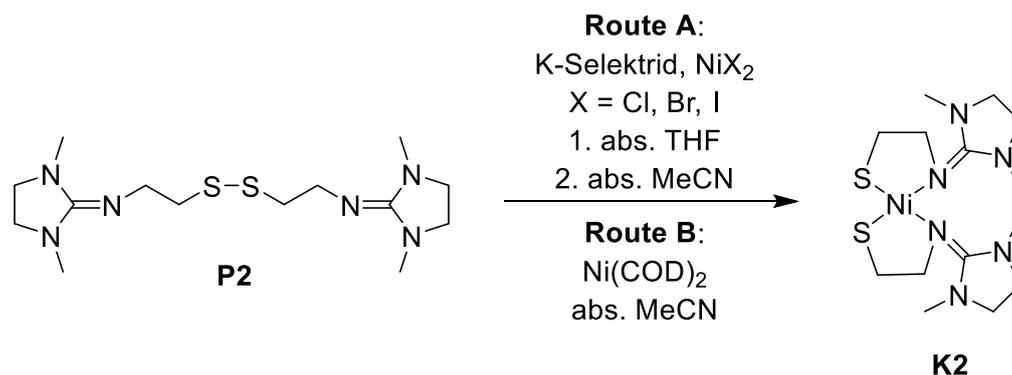


**Abb. 21:** Reaktionsschema zur Disulfid-Spaltung.

Nach der reduktiven Disulfid-Spaltung mittels K-Selektrid wird das daraus resultierende Kaliumthiolat (**L1** bzw. **L2**) mit den jeweiligen Übergangsmetallhalogeniden zur Reaktion gebracht. In einem Verhältnis von Ligandpräkursor **P** zu Metallsatz von 1:1 werden auf diese Weise einkernige, quadratisch-planare Komplexe erhalten. Neben der vorherigen reduktiven Disulfid-Spaltung durch K-Selektrid ist es ebenfalls möglich zu den einkernigen Komplexen zu gelangen, wenn  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  als Metallquelle (**Route B**) in einer *in situ* Redoxreaktion genutzt wird (vgl. **Abb. 22** und **23**).

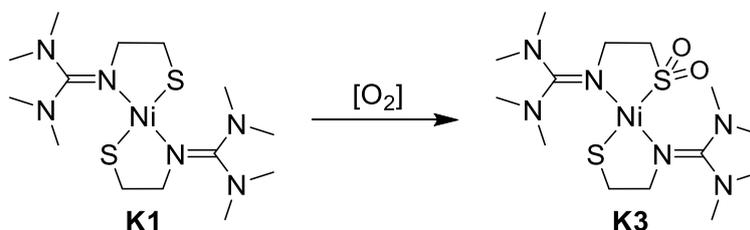


**Abb. 22:** Reaktionsschema zur Bildung von *trans*- $[\text{Ni}(\text{SEtTMG})_2]$  (**K1**).



**Abb. 23:** Reaktionsschema zur Bildung von *cis*-[Ni(SEtDMEG)<sub>2</sub>] (**K2**).

Bei der Exposition des Komplexes **K1** gegenüber Luftsauerstoff wurde eine Oxidation festgestellt, die jedoch nicht am Metall, sondern am Ligandengerüst stattgefunden hat. Nur eine der beiden im Komplex vorhandenen Thiolatfunktionen (-SR) wurde zu einer Sulfinatgruppe (-SO<sub>2</sub>R) oxidiert (siehe **Abb. 24**). Von strukturell verwandten nickelhaltigen Monosulfinat-Komplexen berichten unter anderem CHOCHAN et al. und GRAPPERHAUS et al.<sup>[108]</sup> In ihren Oxidationsversuchen kommt neben dem „ground-state“ Triplett-Sauerstoff (<sup>3</sup>Σ O<sub>2</sub>) hauptsächlich der reaktivere Singulett-Sauerstoff (<sup>1</sup>Δ O<sub>2</sub>) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum Einsatz. Diese beiden starken Oxidationsmittel führen neben den Monosulfinat-Komplexen unter anderem auch zu Bisulfinat- und Sulfen-Komplexen in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie des verwendeten Oxidationsmittels.

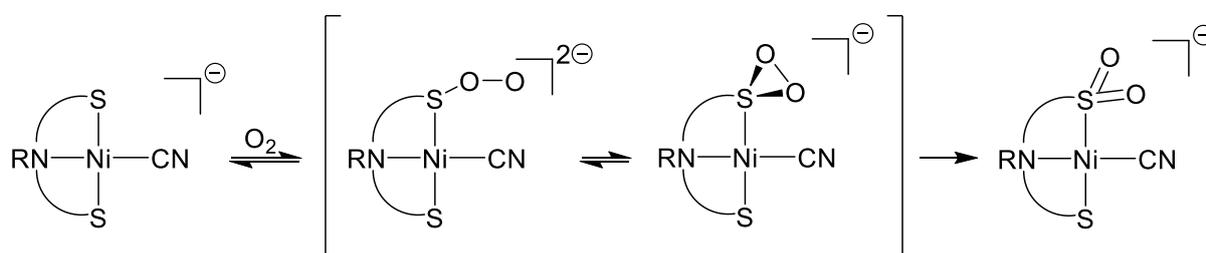


**Abb. 24:** Reaktionsschema zur Bildung des Monosulfinat-Nickelkomplexes **K3**.

Bei der Oxidation von chemischen Komplexen sind drei verschiedene mechanistische Szenarien denkbar. Das erste Szenario behandelt die metallbasierte Oxidation in Form von M(III)-Peroxo-Verbindungen. Solch ein Mechanismus wird besonders bei späten d<sup>8</sup>-Übergangsmetallen wie zum Beispiel Rh(I) und Ir(I) beobachtet.<sup>[109]</sup> Des Weiteren besteht die Möglichkeit eines Elektronentransfers im Sinne einer Redoxreaktion zwischen Metall und Sauerstoff ohne eine Koordination der O<sub>2</sub>-Spezies. Die dritte Möglichkeit liegt in der beobachteten ligandbasierten Oxidation. Sie tritt häufig bei frühen d<sup>8</sup>-Übergangsmetallen auf. Diese Metalle verfügen über eine schlechter zugängliche Elektronendichte und unterstützen damit eine π-donorligandbasierte Nucleophilie.<sup>[110a]</sup> Diese erhöhte Reaktivität des Donor-

### 3 Übergangsmetallkomplexe

atoms des Liganden konnte mit ab initio Berechnungen an Nickeldithiolat-Komplexen belegt werden. Demnach wird das HOMO der untersuchten Nickeldithiolat-Komplexe durch ein p-Orbital des Thiolat-Schwefels repräsentiert.<sup>[110b]</sup> Für das dritte Szenario, der ligandbasierten Oxidation, haben DARENSBOURG et al. aufgrund von Sauerstoff-Isotopen-Markierung den in **Abb. 25** dargestellten Mechanismus vorgeschlagen. Darin bindet Sauerstoff als Molekül an den Thiolat-Schwefel unter Bildung einer Peroxo-Spezies. Diese reagiert über einen Thiadioxiran-Übergangszustand unter O-O-Bindungsspaltung zum Monosulfinat weiter.<sup>[110c-e]</sup> Ob und inwiefern eine O<sub>2</sub>-Aktivierung durch das Metall zugrunde liegt, bleibt bis dato ungeklärt, ist jedoch durch literaturbekannte Verbindungen von Ir(I) und Rh(I) zumindest plausibel.<sup>[109,110f]</sup>

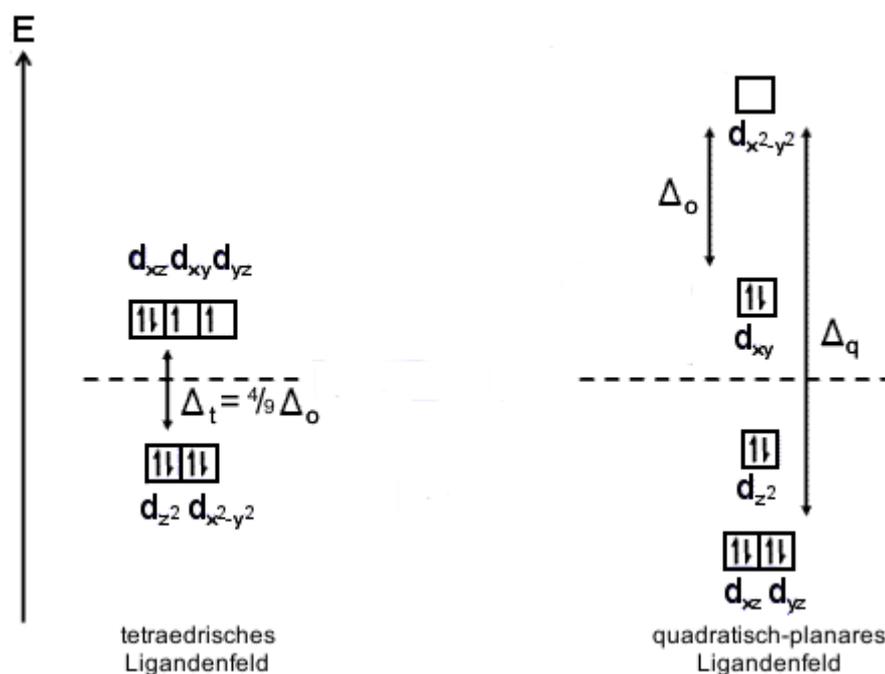


**Abb. 25:** Vorgeschlagener Mechanismus zur Monosulfinat-Bildung nach DARENSBOURG et al.<sup>[110c-e]</sup>

Während der von DARENSBOURG et al. und GRAPPERHAUS et al. durchgeführten Oxidationen von Nickeldithiolat-Komplexen wurde beobachtet, dass die erhaltenen Monosulfinat-Komplexe gegenüber weiterer Oxidation deaktiviert sind. Im Fall von *trans*-Verbindungen können keine weiteren Oxidationsprodukte erhalten werden. Im Fall von *cis*-Verbindungen können jedoch durch Verwendung von Singulett-Sauerstoff oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verschiedenartige Oxidationsprodukte (Sulfene, Sulfone) in Gemischen erzeugt werden. Die geringere Reaktivität des verbliebenen Thiolat-Schwefels im Monosulfinat lässt sich mit einer verminderten Nucleophilie des Thiolat-Schwefels infolge der elektronenziehenden Sauerstoffatome erklären.<sup>[110b,c,g]</sup> Neben einer Vielzahl an tetraedrischen Ni(II)-Komplexen mit d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration sind auch solche mit einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie bekannt (siehe **Kap. 1.6.1**).<sup>[88b]</sup> Die in dieser Arbeit synthetisierten Ni(II)-Komplexe *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**), *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**), [Ni((SO<sub>2</sub>)<sub>Et</sub>TMG)(S<sub>Et</sub>TMG)] (**K3**) und [Ni<sub>2</sub>(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**K5**) sind Beispiele für solche quadratisch-planare, diamagnetische, lowspin Ni(II)-Komplexe. Ihre zweizähligen Liganden (S<sub>Et</sub>TMG) bzw. (S<sub>Et</sub>DMEG) verfügen über zwei starke Donoratome in Form des Imin-Stickstoffes der Guanidingruppe und des Thiolat-Schwefelatoms. Diese beiden Donoratome erzeugen ein starkes Ligandenfeld, sodass die Orbitalaufspaltungsenergie Δ<sub>q</sub> (Index t: tetraedrisch, q: quadratisch-planar, o: oktaedrisch) größer ist als die Spinpaarungsenergie P. Demzufolge werden die energieärmsten Orbitale im quadratisch-planaren Ligandenfeld zuerst besetzt. Dadurch verteilen

### 3 Übergangsmetallkomplexe

sich insgesamt vier Elektronen unter Spinpaarung auf die Orbitale  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$  ( $e_g$ ), bevor  $d_{z^2}$  ( $a_{1g}$ ) und  $d_{xy}$  ( $b_{2g}$ ) unter Spinpaarung mit den restlichen vier Elektronen besetzt werden. Das energiereiche Orbital  $d_{x^2-y^2}$  bleibt unbesetzt. Diese Art der Besetzung ist im quadratisch-planaren Ligandenfeld energetisch günstiger, als eine highspin Anordnung, in der  $d_{xy}$  und  $d_{x^2-y^2}$  jeweils einfach besetzt sind.<sup>[88b]</sup> Dies lässt sich anhand der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (CFSE) abschätzen. Alle Orbitale unterhalb des Energieschwerpunktes, gestrichelte Linie in **Abb. 26** und **34**, tragen zur Stabilisierung des Komplexes bei ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$ ), während alle Orbitale darüber ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) einen destabilisierenden Beitrag pro Elektron leisten. Sind die Liganden jedoch schwächer und damit die Orbitalaufspaltungsenergie  $\Delta$  kleiner als die Spinpaarungsenergie  $P$  resultieren highspin Ni(II)-Komplexe mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie (siehe **Abb. 26**).

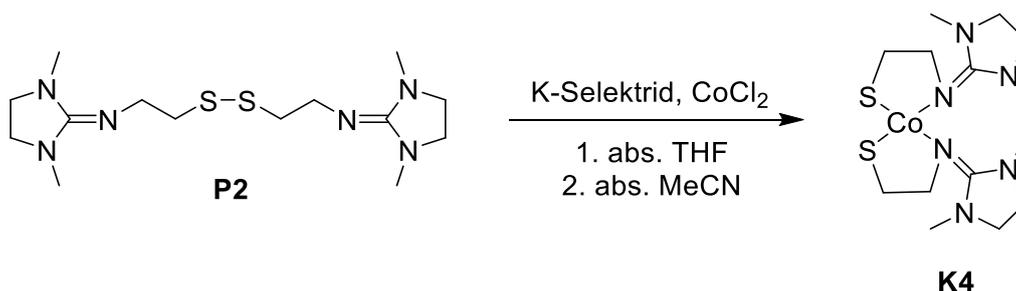


**Abb. 26:** Besetzung der d-Orbitale bei  $d^8$ -Elektronenkonfiguration im tetraedrischen und quadratisch-planaren Ligandenfeld.<sup>[88b]</sup>

Die Orbitalaufspaltungsenergie  $\Delta$  ist im tetraedrischen Ligandenfeld mit  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$  kleiner. Das liegt daran, dass die Liganden aus geometrischer Sicht weniger direkt auf die d-Orbitale zeigen und auf diese einwirken. Dadurch ist  $\Delta_t$  selten groß genug, um eine Spinpaarung zu erzwingen, sodass es nur sehr selten zu tetraedrischen lowspin-Komplexen kommt.<sup>[111a]</sup> Stattdessen führen starke Liganden dazu, dass eine andere Koordinationsgeometrie als die tetraedrische bevorzugt wird, denn der Beitrag der Ligandenfeldstabilisierungsenergie fällt im Tetraederfeld geringer aus. Von  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexen mit  $d^7$ -Elektronenkonfiguration sind überwiegend tetraedrische highspin-Komplexe bekannt, besonders wenn große,

### 3 Übergangsmetallkomplexe

raumgreifende Liganden involviert sind.<sup>[111b]</sup> Im tetraedrischen Ligandenfeld ist die Orbitalaufspaltungsenergie  $\Delta_t$  wie bereits angesprochen kleiner, als im oktaedrischen bzw. quadratisch-planaren Ligandenfeld, sodass selbst bei starken Liganden und damit starkem Ligandenfeld die Orbitalaufspaltungsenergie kleiner ist als die Spinparungsenergie. Es werden alle d-Orbitale, auch die energiereichen  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale, einfach besetzt, bevor es zu einer Spinpaarung kommt.<sup>[88b]</sup> So entsteht bei der Umsetzung von  $\text{CoCl}_2$  mit **P2** wie zu erwarten ein tetraedrischer highspin-Komplex mit drei ungepaarten Elektronen ( $^4t_2$  und  $^3e$ ), der für zweiwertiges Cobalt charakteristisch blau gefärbt ist (siehe **Abb. 27, K4**).



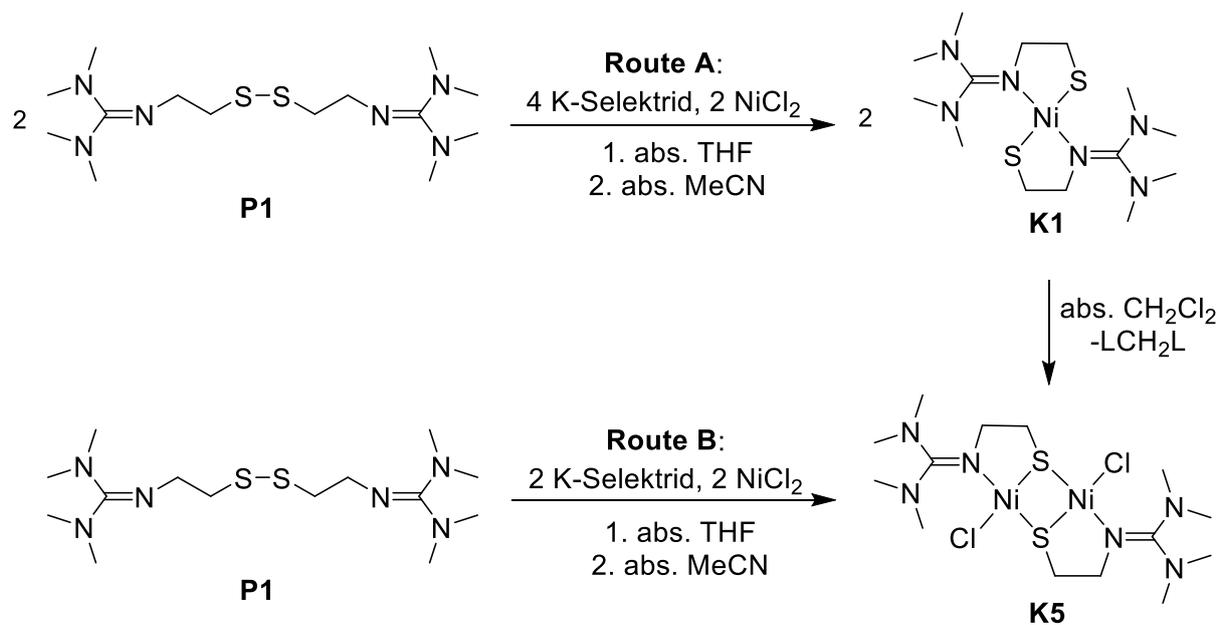
**Abb. 27:** Reaktionsschema zur Bildung von  $[\text{Co}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$  (**K4**).

Die Synthese des zweikernigen Komplexes  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K5**) ist auf zwei Syntheserouten zugänglich. Als Erstes wurde die Bildung des Komplexes **K5** durch die Reaktion von **K1** mit dem verwendeten Lösungsmittel (abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) beobachtet. Das polare Lösungsmittel ist einem nukleophilen Angriff durch die Thiolat-Gruppe des Liganden zugänglich und setzt in Folge einer Substitutionsreaktion Chlorid-Ionen frei (siehe **Gl. 7**), die in den Komplex eingebaut werden. Solch eine Reaktion ist durch DUBOC et al. bekannt, jedoch wurde anstelle der Chlorid-Ionen das  $\text{CH}_2$ -Fragment in die Verbindung inkorporiert.<sup>[112]</sup>



Ein zweiter Weg zu der Synthese des Ni(II)-Zweikerners **K5** erfolgt über die Anpassung der Stöchiometrie auf ein Verhältnis von 1:2 von Präkursor **P1** zu  $\text{NiCl}_2$ . Ein Äquivalent des Disulfidbisguanidins  $(\text{TMG}_{\text{Et}}\text{S})_2$  (**P1**) wird in abs. THF mit zwei Äquivalenten K-Selectrid zu zwei Äquivalenten des entsprechenden Kaliumthiolats reduziert. Das Thiolat wird in abs. MeCN aufgenommen und mit zwei Äquivalenten wasserfreiem  $\text{NiCl}_2$  umgesetzt. Das schwarze Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden refluxiert und heiß filtriert. Mittels Gasphasendiffusion werden schwarze Nadeln des zweikernigen Komplexes  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**) erhalten (vgl. **Abb. 28**).

### 3 Übergangsmetallkomplexe

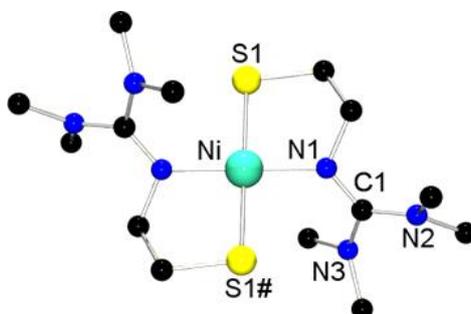


**Abb. 28:** Reaktionsschema zur Bildung von  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**),  $\text{L} = \text{S}_{\text{Et}}\text{TMG}$ .

## 3.2 Molekülstrukturen

### 3.2.1 *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (K1)

Der einkernige Nickelkomplex *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) ist auf zwei Reaktionswegen zugänglich. Das Disulfid TMG<sub>Et</sub>SS<sub>Et</sub>TMG (**P1**) kann mittels des Borhydrids K-Selektrid zum entsprechenden Guanidinthiolat **L1** reduziert und mit einem Nickel(II)-Salz umgesetzt werden. Die Disulfid-Spaltung kann jedoch auch *in situ* durch die Verwendung von Ni<sup>0</sup>(COD)<sub>2</sub> erfolgen. Durch das langsame Abdampfen einer gesättigten und filtrierten Reaktionslösung oder durch Gasphasendiffusion können innerhalb von wenigen Tagen nadel- bzw. stäbchenförmige Kristalle erhalten werden. Das lilafarbene Produkt kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit zwei Molekülen pro Formeleinheit in der Elementarzelle. Die Parameter der Zelle lauten:  $a = 7.862(1)$ ,  $b = 13.216(2)$ ,  $c = 9.760(2)$  Å und  $\beta = 104.16(1)$  °. Die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur wird von **Abb. 29** wiedergegeben. Das im Inversionszentrum des Komplexes gelegene Nickel(II)-Atom wird quadratisch-planar von je zwei Thiolat-Schwefeln und zwei Imin-Stickstoffen der Guanidin-Gruppe koordiniert, sodass eine *trans*-Konformation erhalten wird. Die Koordinationsgeometrie ist idealtypisch mit N-Ni-N- und S-Ni-S-Winkeln von 180 ° (siehe **Tab. 4**), wobei sich das Nickel(II)-Atom innerhalb der N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ebene befindet.



**Abb.29:** Molekülstruktur von *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) ohne H-Atome.

Da es sich um ein symmetrisches Molekül mit dem Metallatom als Inversionszentrum handelt, ergeben sich für gegenüberliegende Bindungen die gleichen Längen und für die entsprechenden Winkel die gleichen Größen. In **Abb. 29** wird die Inversion durch das „#“-Symbol verdeutlicht und entspricht dem kristallographischen Code von  $-x -y -z$ . Der N1-Ni-S1-Bisswinkel des Liganden beträgt 87.6(1) ° und ist damit aufgrund der Ringspannung des so ausgebildeten Fünfringes kleiner als der N-Ni-S-Winkel, an dem zwei Liganden beteiligt sind (92.4(1) °). Die Bindungslänge zwischen dem Nickel-Atom und dem Thiolat-Schwefel beträgt 2.210(1) und zwischen dem Nickel-Atom und dem Imin-Stickstoff 1.905(1) Å. Die beobachteten Bindungslängen liegen damit in dem für derartige Nickelverbindungen

### 3 Übergangsmetallkomplexe

typischen Bereich.<sup>[108,111]</sup> Die Ebenen der Guanidin-Gruppen liegen parallel zueinander mit einem Abstand von 1.699 Å. Die Amin-Stickstoffe N2 und N3 der Guanidin-Gruppen liegen mit Abständen von 0.038 für N2 und 0.096 Å für N3 annähernd innerhalb ihrer C,C,C-Ebenen, die einen Torsionswinkel von 61.5° einschließen. Diese Planarität deutet auf eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Amin-Stickstoffe und damit auf Doppelbindungscharakter hin, der durch eine Elektronendelokalisation innerhalb der Guanidin-Gruppe hervorgerufen wird. Im Zusammenhang mit Verbindungen, die über Guanidin-Gruppen verfügen, wird der Parameter ρ herangezogen, der ein Maß für die Ladungsdelokalisation innerhalb dieser Gruppe darstellt. SUNDERMEYER et al. definieren ρ als das Verhältnis zwischen der C=N-Doppelbindung „a“ und der Summe der beiden C<sub>Gua</sub>-NR<sub>2</sub>-Bindungen „b“ und „c“ (siehe **Gl. 8**).<sup>[72d]</sup> Nimmt ρ einen Wert von 1 an, so bedeutet dies, dass eine vollständige Ladungsdelokalisation innerhalb der Guanidinfunktion vorliegt. Mit einem Wert von 0.97 für **K1** kann von einer lokalisierten Doppelbindung innerhalb der Guanidiningruppe ausgegangen werden.

$$\rho = \frac{2a}{(b + c)} \quad \text{Gl. 8}$$

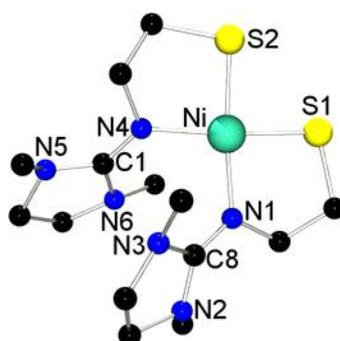
**Tab. 4** fasst einige ausgewählte Parameter u. a. Bindungslängen und -winkel von *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) zusammen.

**Tab. 4:** Ausgewählte Parameter der Verbindung **K1**.

<b>Bindungslängen [Å]</b>	
Ni-N	1.905(1) (Ni-N1)
Ni-S	2.210(1) (Ni-S1)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Imin</sub>	1.314(2) (C1-N1)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.366(2) (C1-N2)
	1.357(2) (C1-N3)
<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N-Ni-N	180 (N1-Ni-N1#)
S-Ni-S	180 (S1-Ni-S1#)
N-Ni-S	92.4(1) (N1-Ni-S1#)
	87.6(1) (N1#-Ni-S1#)
<b>Parameter ρ</b>	0.97
<b>Σ Umgebungswinkel Ni [°]</b>	360.0

3.2.2 *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**)

Im Vergleich zu dem verwandten Komplex *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) unterscheidet sich *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) nur in der Guanidinfunktion des verwendeten Liganden. Die Einbindung der Guanidineinheit in einen Fünfring, wie es bei DMEG der Fall ist, verringert ihre Flexibilität, sich im Raum zu orientieren. Es wird beobachtet, dass die Ausbildung einer *cis*-Konformation in diesem Fall begünstigt wird. An sich ist, wie im Fall von **K1**, eine *trans*-Konformation zu erwarten, in der beide Guanidin-Fünfringe den größtmöglichen Abstand zueinander haben. Allerdings wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und dem Syntheseverfahren nur eine *cis*-Konformation beobachtet. In **Kap. 3.6** wird mit Hilfe von DFT-Berechnungen die Stabilität bzw. Bildungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Konformere von **K1** und **K2** diskutiert. Der *cis*-ständige Komplex **K2** kristallisiert im orthorhombischen System mit der Raumgruppe *Pbca*. Die zu dem Komplex gehörende Elementarzelle enthält acht Moleküle der Verbindung und wird durch die folgenden Parameter definiert:  $a = 8.206(3)$ ,  $b = 15.188(5)$ ,  $c = 29.18(1)$  Å.



**Abb. 30:** Molekülstruktur von *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) ohne H-Atome.

In einer annähernd quadratisch-planaren Geometrie wird das zentrale Metallatom (Ni<sup>2+</sup>) durch den N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Donorsatz der beiden Liganden koordiniert (siehe **Abb. 30**). Dabei liegt das Zentralatom 0.012 Å über der N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ebene. Die N-S-Achsen neigen sich beide in unterschiedliche Richtungen und verzerren sich damit andeutungsweise hin zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie mit einer Abweichung von ca. 10 ° von der idealtypischen quadratisch-planaren Geometrie (N-Ni-S: 171.3(1) und 169.9(1) °). Die Bindungslängen zwischen Nickel und Imin-Stickstoff sind innerhalb des Komplexes mit 1.951(4) und 1.952(4) Å nahezu identisch, ebenso wie die Ni-S-Bindungen mit 2.168(2) und 2.173(2) Å. Im Vergleich mit dem *trans*-ständigen Komplex **K1** sind die Ni-N-Bindungen etwa 0.050 Å länger, sehr wahrscheinlich als Anpassung an einen möglichst großen Abstand zwischen den beiden Guanidin-Fünfringen innerhalb des Komplexes. Gemessen an den zentralen Kohlenstoffen C1 und C8 der DMEG-Gruppen bemisst sich dieser Abstand auf 3.129 Å. Die

### 3 Übergangsmetallkomplexe

in Nachbarschaft zueinander liegenden DMEG-Gruppen sind nicht parallel zueinander ausgerichtet, sondern schließen einen Winkel von 32.1 ° ein. Zudem neigen sie sich in unterschiedliche Richtungen, wobei sich eine C-N<sub>lmin</sub>-Bindung unterhalb der N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ebene befindet und die andere darüber. Ihr Torsionswinkel beläuft sich auf 52.1 °. Die Verbindung erinnert entfernt an eine geöffnete Schere mit den Guanidin-Gruppen als Klingen. Dabei ist der S-Ni-S Winkel mit 87.6(1) etwas kleiner als der N1-Ni-N4-Winkel mit 97.0(2) °. **Tab. 5** zeigt eine Übersicht einiger ausgewählter Parameter dieses Komplexes.

**Tab. 5:** Übersicht über ausgewählte Größen in *cis*-Ni[(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**).

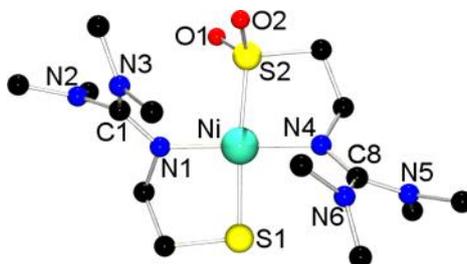
Bindungslängen [Å]	
Ni-N	1.952(4) (Ni-N1) 1.951(4) (Ni-N4)
Ni-S	2.173(2) (Ni-S1) 2.182(2) (Ni-S2)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>lmin</sub>	1.303(6) (C1-N1) 1.293(6) (C8-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.380(6) (C1-N2) 1.381(6) (C1-N3) 1.371(6) (C8-N5) 1.375(6) (C8-N6)
Bindungswinkel [°]	
N-Ni-N	97.0(2) (N1-Ni-N4)
S-Ni-S	87.6(1) (S1-Ni-S2)
N-Ni-S	88.5(1) (N1-Ni-S1) 171.4(1) (Ni1-Ni-S2) 170.0(1) (N4-Ni-S1) 88.0(1) (N4-Ni-S2)
Parameter ρ	0.944 (N1,N2,N3) 0.942 (N4,N5,N6)
Σ Umgebungswinkel Ni [°]	361.2

#### 3.2.3 [Ni((SO<sub>2</sub>)<sub>Et</sub>TMG)(S<sub>Et</sub>TMG)] (**K3**)

Wird *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) in MeCN gelöst und mit Benzol oder n-Hexan überschichtet und Luftsauerstoff ausgesetzt, so bildet sich nach ca. 7 Tagen das Monosulfinat-Derivat [Ni((SO<sub>2</sub>)<sub>Et</sub>TMG)(S<sub>Et</sub>TMG)] (**K3**). Anders als die Ausgangsverbindung kristallisiert der am Liganden oxidierte Komplex triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ . In der Elementarzelle sind zwei Moleküle des Komplexes enthalten und ihre Zellparameter lauten: a = 9.163(2), b = 11.438(3), c = 12.065(3) Å, α = 108.16(1) °, β = 102.13(1) ° und γ = 111.80(1) °. Mit der Oxidation einer der beiden vorhandenen Thiolatfunktionen zum Sulfinat gehen nur marginale Veränderungen in der Geometrie des Komplexes einher. Die räumlich ausgreifenden Sauerstoffatome der Sulfinatgruppe zwingen den Sulfinat-Schwefel aus der ehemals

### 3 Übergangsmetallkomplexe

quadratisch-planaren  $N_2S_2$ - Ebene heraus, um zusätzlichen Abstand zu der in Nachbarschaft liegenden Guanidinfunktion zu schaffen. In Folge dessen verringert sich der S-Ni-S-Winkel von den idealtypischen 180 auf  $169.8(1)^\circ$ , was einer Veränderung von ca.  $11^\circ$  entspricht. Die Auswirkung auf die N-Ni-N-Achse ist mit einer Abweichung von ca.  $5^\circ$  wesentlich geringer. Sowohl die S-Ni-S-Achse als auch die N-Ni-N-Achse werden in dieselbe Richtung verbogen, was dazu führt, dass sich das zentrale Ni-Atom  $0.132 \text{ \AA}$  über der  $N_2S_2$ -Ebene befindet. Die N-Ni-S-Winkel ähneln denen in der Ausgangsverbindung mit einer Abweichung von etwa  $\pm 2^\circ$ . Die N-Ni-S-Bisswinkel sind in **K3** ebenfalls kleiner als die N-Ni-S-Winkel, an denen zwei Liganden beteiligt sind. Von ihnen allen ist der N-Ni-S-Winkel mit  $94.6(1)^\circ$  am größten, der den Sulfinat-Schwefel und den Imin-Stickstoff der Guanidin-funktion des gegenüberliegenden Liganden einschließt (N1-Ni-S2, siehe **Abb. 31**).

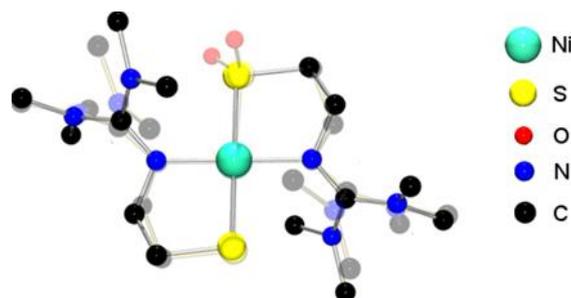


**Abb. 31:** Molekülstruktur von  $[Ni((SO_2)_{Et}TMG)(S_{Et}TMG)]$  (**K3**) ohne H-Atome.

Bezüglich der Bindungslängen nimmt die Oxidation noch geringeren Einfluss und zeigt sich lediglich in der Verkürzung der Ni-S2-Bindung von ehemals  $2.209(5)$  auf  $2.158(6) \text{ \AA}$ . Zu erwarten wäre eher eine Verlängerung der Bindung. Die elektronenziehenden Sauerstoffatome am Sulfinat-Schwefel verringern seine Elektronendichte und damit die Donorstärke des an der koordinativen Bindung beteiligten Elektronenpaares. Es ist jedoch zu bedenken, dass das Sulfinat-Schwefelatom im Gegensatz zum Thiolat-S über eine Oxidationsstufe von +II verfügt. Damit ändert sich das Verhältnis von Kernladung zu Elektronenanzahl und führt zu einer Verkleinerung des Kovalenzradius, in Folge dessen eine kürzere Bindung zu beobachten ist. Des Weiteren geht bei der Oxidation die antibindende Wechselwirkung zwischen  $Ni(d_{\pi})$  und  $S(p_{\pi})$  verloren und unterstützt auf diese Weise die Verkürzung dieser Bindung.<sup>[110f,113]</sup> Die TMG-Gruppen zeichnen sich durch eine relativ ausgeprägte Planarität ihrer Stickstoffatome aus. So weichen sie zwischen  $0.000$  und  $0.107 \text{ \AA}$  von den Ebenen, die durch ihre direkten Nachbaratome definiert werden, ab. Damit lässt sich von einer annähernd trigonal-planaren  $sp^2$ -Hybridisierung dieser Stickstoff-Atome ausgehen. In Folge dieser Hybridisierung kann eine nahezu vollständige Delokalisierung der Elektronendichte über die gesamte Guanidin-Gruppe angenommen werden, welche durch die Bestimmung des Parameters  $\rho$  mit  $0.98$  (N1, N2, N3) und  $0.97$  (N4, N5, N6) bestätigt wird. Die in **K1** parallel ausgerichteten TMG-Gruppen sind in **K3** um einen Winkel von  $45.9^\circ$  gegeneinander verdreht.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Diese Verdrillung wird durch eine Orientierungsänderung der Sulfinat-Gruppe zugewandten TMG-Gruppe hervorgerufen. Die Methyl-Gruppen an N3 weichen vor den raumgreifenden und elektronenreichen Sauerstoff-Atomen der Sulfinat-Gruppe zurück, während sich die Methyl-Gruppen an N2 der Sulfinat-Gruppe zuwenden. **Tab. 6** fasst einige ausgesuchte Größen der Verbindungen **K3** zusammen. Die geometrische Ähnlichkeit von **K3** mit ihrer Ausgangsverbindung **K1** lässt sich in **Abb. 32** erkennen, in der die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen übereinander dargestellt sind.



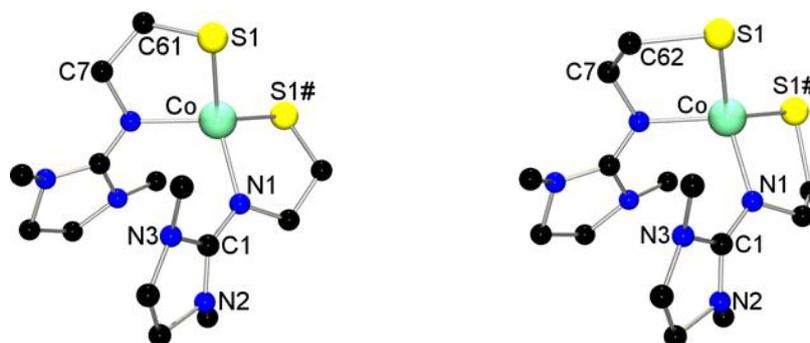
**Abb. 32:** Vergleichende Überlagerung von **K1** (intransparent) mit **K3** (transparent).

**Tab. 6:** Zusammenfassung ausgewählter Parameter von **K3**.

<b>Bindungslängen [Å]</b>	
Ni-N	1.899(2) (Ni-N1)
	1.907(2) (Ni-N4)
Ni-S Ni-SO <sub>2</sub>	2.204(6) (Ni-S1)
	2.158(6) (Ni-S2)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Imin</sub>	1.331(2) (C1-N1)
	1.318(2) (C8-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.359(2) (C1-N2)
	1.350(2) (C1-N3)
	1.367(2) (C8-N5)
	1.348(2) (C8-N6)
<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N-Ni-N	175.1(1) (N1-Ni-N4)
S-Ni-S	169.8(1) (S1-Ni-S2)
N-Ni-S	88.5(1) (N1-Ni-S1)
	94.6(1) (N1-Ni-S2)
	91.0(1) (N4-Ni-S1)
	85.1(1) (N4-Ni-S2)
<b>Parameter ρ</b>	0.98 (N1,N2,N3)
	0.97 (N4,N5,N6)
<b>Σ Umgebungswinkel Ni [°]</b>	359.2

3.2.4 [Co(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K4**)

Wird Cobalt(II)chlorid anstelle von Nickel(II)chlorid als Metallquelle für die Komplexsynthese genutzt, so bildet sich in der Umsetzung mit dem durch K-Selektrid gespaltenen Disulfid (DMEG<sub>Et</sub>S)<sub>2</sub> der tetraedrische Komplex [Co(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K4**). Die cobalthaltige Verbindung lässt sich wesentlich schlechter kristallisieren und fällt zumeist als mikrokristallines Produkt an. Der blaugefärbte Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Elementarzelle wird durch die Maße  $a = 15.411(5)$ ,  $b = 8.604(3)$ ,  $c = 14.526(5)$  Å und  $\beta = 109.92(1)^\circ$  definiert.



**Abb. 33:** Molekülstrukturen von [Co(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K4**) ohne H-Atome. Links mit C6 auf Position C61 und rechts mit C6 auf Position C62 (siehe Text).

Die tetraedrische Koordinationsgeometrie ist typisch für Co(II)-Verbindungen, in denen eine Koordinationszahl von vier vorliegt. Sie wird durch den N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Donorsatz des Liganden realisiert, der mit zwei Molekülen an ein Metallatom bindet und so den einkernigen, inversionssymmetrischen Komplex **K4** aufbaut. Die tetraedrische Koordinationsgeometrie am Cobalt ermöglicht es, dass die raumgreifenden DMEG-Gruppen einen großen Abstand zueinander einnehmen können. Im Fall von **K4** beträgt der Abstand zwischen den Guanidin-C-Atomen (C1 und C1#) 3.485 Å bei einem N-Co-N-Winkel von 104.4(1)°. Das quadratisch-planare Nickel-Derivat (**K2**) zeichnet sich hingegen durch einen kleineren N-M-N-Winkel von 97.0(2)° aus, in Folge dessen die DMEG-Gruppen ca. 0.3 Å näher beieinander liegen (C1-C8 = 3.129 Å). Auffällig bei **K4** ist die Lage des Atoms C6, das sich mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % auf den Positionen C61 oder C62 aufhalten kann (siehe **Abb. 33**). Die beiden N-Co-S-Ebenen liegen nicht vollständig orthogonal zueinander wie in einem idealen Tetraeder, sondern schließen stattdessen einen Winkel von 70.8° ein. Wie in dem verwandten Komplex **K2** sind die DMEG-Gruppen nicht parallel zueinander ausgerichtet, sondern schließen einen spitzen Winkel von 29.8° (**K2**: 31.1°) ein. Zudem sind sie gegeneinander mit einem Winkel von 51.7° (**K2**: 52.1°) verdrillt. Hinsichtlich der Elektronendichte innerhalb der Guanidin-Einheit lässt sich feststellen, dass das Guanidin-Kohlenstoffatom C1 mit dem Imin-Stickstoff N1 eine Doppelbindung eingeht. Dafür sprechen

### 3 Übergangsmetallkomplexe

die vergleichsweise kurze Bindungslänge von 1.307(4) Å sowie die trigonale Planarität von C1, welches nur 0.008 Å außerhalb der N1-N2-N3-Ebene liegt. Unterstrichen wird diese Lokalisation der Elektronendichte zudem durch die deutliche Pyramidalisierung der Amin-Stickstoffe N2 und N3. Sie sind jeweils 0.292 und 0.275 Å von ihren C-C-C-Ebenen entfernt und weisen damit eine  $sp^3$ -Hybridisierung auf, die sich ebenfalls durch ihre vergleichsweise größeren Bindungslängen von 1.363(4) und 1.377(3) Å ausdrückt. Diese Bindungslängen liegen in der Größenordnung von C-N-Einfachbindungen.<sup>[110,111b]</sup> Einige ausgesuchte Werte des Komplexes **K4** werden in **Tab. 7** übersichtlich zusammengefasst.

**Tab. 7:** Zusammenfassung ausgewählter Größen in  $[\text{Co}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$  (**K4**).

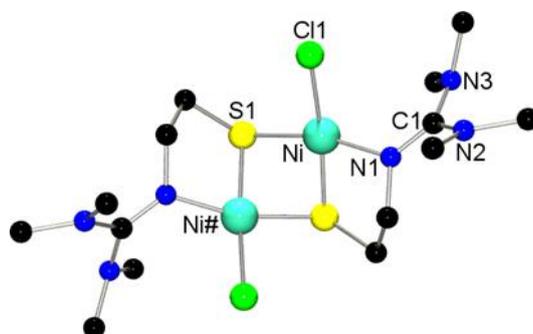
<b>Bindungslängen [Å]</b>	
Co-N	2.040(2) (Co-N1)
Co-S	2.182(1) (Co-S1)
$\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{imin}}$	1.307(4) (C1-N1)
$\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{amin}}$	1.363(4) (C1-N2)
	1.377(3) (C1-N3)
<b>Bindungswinkel [°]</b>	
N-Co-N	104.4(1) (N1-Co-N1#)
S-Co-S	114.8(1) (S1-Co-S1#)
N-Co-S	131.1(1) (N1-Co-S1)
	90.1(1) (N1#-Co-S1)
<b>Parameter <math>\rho</math></b>	0.95 (N1,N2,N3)
<b><math>\Sigma</math> Umgebungswinkel Co [°]</b>	442.4

#### 3.2.5 $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$ (**K5**)

Die Synthese des zweikernigen Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**) ist auf zweierlei Wegen zugänglich. Durch Anpassung der Stöchiometrie, die bei einem Präkursor-Metallsalz-Verhältnis von 1:1 zum einkernigen Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K1**) führt, kann bei der Verwendung eines Verhältnisses von 1:2 stattdessen **K5** erhalten werden (vgl. **Abb. 34**). Eine andere Möglichkeit besteht in einer Substitutionsreaktion des gespaltenen Disulfid-Liganden mit abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , das als Lösungsmittel verwendet wird. Die Nebenreaktion des Liganden mit dem Lösungsmittel setzt Chlorid-Ionen frei, die zum Aufbau des Zweikerners beitragen (siehe **Gl. 7** und **Abb. 28**). Das Produkt fällt nach Gasphasendiffusion mit abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  in die konzentrierte und filtrierte Reaktionslösung in Form feiner schwarzer nadelförmiger Kristalle aus. Auf diese Weise lässt sich eine Ausbeute von bis zu 88 % erzielen. Die schwarzen Nadeln des zweikernigen Ni-Komplexes **K5** kristallisieren monoklin mit vier Molekülen in der Elementarzelle in der Raumgruppe C2/c. Die Zellparameter der Elementarzelle ergeben sich zu  $a = 14.131(2)$ ,  $b = 11.263(1)$ ,  $c = 14.552(2)$  Å und  $\beta = 97.31(1)^\circ$ . Beide Nickel-Atome in dem inversionssymmetrischen, zweikernigen Komplex sind

### 3 Übergangsmetallkomplexe

annähernd quadratisch-planar durch zwei Thiolat-, eine Imin-Donorfunktion und ein terminales Chlorid koordiniert. Im Vergleich zu dem einkernigen Komplex **K1** weichen die äußeren Winkel von **K5** um bis zu 15 von den idealtypischen 180 ° ab. Diese Abweichung von der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie geht auf den Raumanpruch der terminal gebundenen Chloride zurück, von denen sich die N1-S1-/ N1#-S1#-Achsen fortbiegen. Die beiden NiS<sub>2</sub>NCI-Ebenen sind über die beiden  $\mu_2$ -verbrückenden Thiolatfunktionen miteinander kantenverknüpft und derartig gefaltet, dass sie einen spitzen Winkel von 77.1 ° (Ni-S1-Ni#) einnehmen. Diese Kantenverknüpfung bringt die beiden Ni<sup>2+</sup>-Atome in eine relative Nähe von 2.720 Å. Solch ein Abstand erhöht die Wahrscheinlichkeit von d-d-Wechselwirkungen. Die Faltung wirkt sich zudem auf die Position der TMG-Gruppen zueinander aus. Ihre N1-N2-N3-Ebenen schließen einen Winkel von 56.0 ° ein.

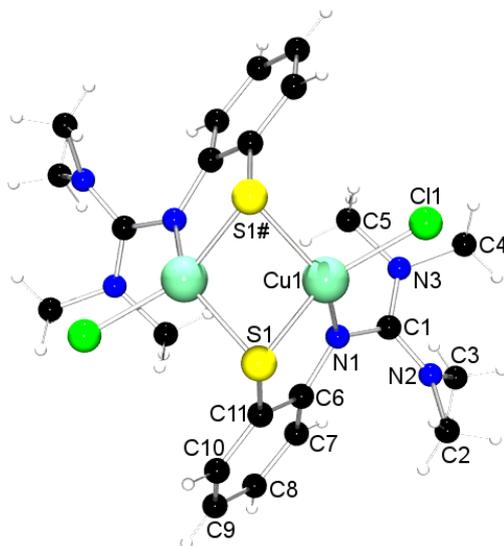


**Abb.34:** Molekülstruktur von [Ni<sub>2</sub>(SEtTMG)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**K5**) ohne H-Atome.

Die beiden C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-„Zweige“ der TMG-Gruppen sind mit einem Winkel von 62.1 ° gegeneinander verdreht, wobei die Amin-Stickstoffe annähernd trigonal-planar einen Abstand von 0.019 (N2 von C1-C2-C3-Ebene) und 0.182 Å (N3 von C1-C4-C5-Ebene) einnehmen. Diese Abweichungen von der idealen Planarität zusammen mit unterschiedlichen C-N-Bindungslängen führen zu der Einschätzung, dass die Elektronendichte innerhalb der Guanidin-Gruppe nicht vollständig delokalisiert ist. Diese Einschätzung wird durch einen Wert von  $\rho = 0.96$  gestützt. **Tab. 8** zeigt eine Übersicht über ausgewählte Parameter des zweikernigen Komplexes **K5**. In der Literatur sind zwei zu **K5** verwandte Komplexe in Form des von A. NEUBA synthetisierten Cu-Zweikerners [Cu<sub>2</sub>(S<sub>Ph</sub>TMG)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**N45**) und des gemischtvalenten Cu-Sechskerners [Cu<sub>6</sub>(S<sub>Ph</sub>DMEG)<sub>6</sub>](OTf)<sub>2</sub> (**N42**) bekannt.<sup>[67]</sup> Der Zweikerner **N45** (siehe **Abb. 35**) kristallisiert wie **K5** in der Raumgruppe C2/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle, deren Parameter sich auf a = 21.456(3), b = 6.939(1), c = 20.219(3) Å und  $\beta = 117.03(1)^\circ$  belaufen. Anstelle der zwei Nickelatome in **K5** verfügt **N45** über zwei Cu<sup>2+</sup>-Ionen als Zentralatome. Diese werden in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie jeweils von zwei Thiolat-Schwefelatomen, einem Imin-Stickstoffatom der Guanidingruppe und einem terminalen Chlorid-Ion umgeben. Die beiden CuS<sub>2</sub>NCI-

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Einheiten werden über die beiden  $\mu_2$ -verbrückenden Thiolat-Schwefelatome kantenverknüpft, sodass sich für die  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Raute ein Faltungswinkel von  $\beta = 57.8$  (**K5**:  $\beta = 70.0^\circ$ ) ergibt.



**Abb. 35:** Molekülstruktur des Zweikerners  $[\text{Cu}_2(\text{S}_{\text{Ph}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**N45**).

Aufgrund dieser Faltung lässt sich ein Cu-Cu-Abstand von 2.734(1) in **N45** (**K5**: Ni-Ni = 2.720(1) Å) beobachten. Darüber hinaus unterscheidet sich **N45** von **K5** durch den asymmetrischen Aufbau der  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Raute, die über zwei lange und zwei kurze Cu-S-Bindungen (2.220(1) und 2.336(1) Å) verfügt.

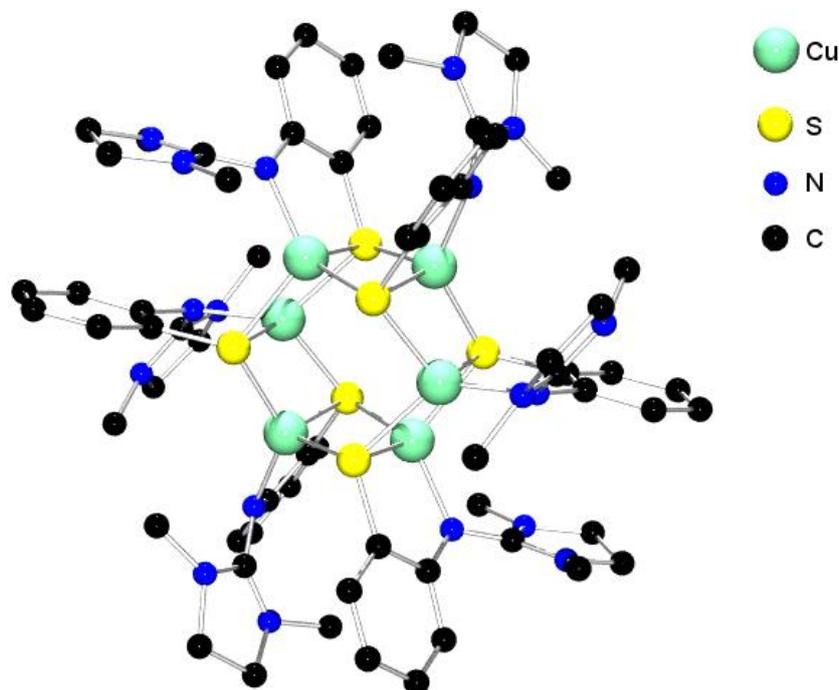
**Tab. 8:** Zusammenfassung ausgewählter Parameter des Komplexes **K5**.

Bindungslängen und Abstände [Å]		Bindungs- und Faltungswinkel [°]	
Ni---Ni#	2.720(1)	Cl1-Ni-S1#	172.8(1)
S1---S1#	2.794(1)	N1-Ni-S1	165.2(1)
Ni-N1	1.910(1)	Cl1-Ni-S1	98.0(1)
Ni-S	2.185(1) (Ni-S1) 2.178(1) (Ni-S1#)	S1-Ni-S1#	79.6(1)
Ni-Cl	2.199(1) (Ni-Cl1)	S1#-Ni-N1	87.0(1)
$\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Imin}}$	1.312(2) (C1-N1)	N1-Ni-Cl1	94.6(1)
$\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Amin}}$	1.360(2) (C1-N2)	$\beta$	70.0
	1.361(2) (C1-N3)	Parameter $\rho$	0.96 (N1,N2,N3)

Der gemischtvalente Sechskerner  $[\text{Cu}_6(\text{S}_{\text{Ph}}\text{DMEG})_6](\text{OTf})_2$  (**N42**) (siehe **Abb. 36**) enthält rechnerisch vier  $\text{Cu}^+$ - und zwei  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen als Zentralatome und ist aus drei  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{N}_2$ -Einheiten, die miteinander über  $\mu_3$ -Thiolatbrücken kantenverknüpft sind, aufgebaut. Der ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe C2/c kristallisierende Komplex mit den Elementarzellparametern  $a = 22.525(4)$ ,  $b = 16.024(3)$ ,  $c = 28.820(4)$  und  $\beta = 105.71(1)^\circ$  verfügt zu den vorangegangenen erwähnten Verbindungen über ein zusätzliches Thiolat-Schwefelatom anstelle des terminalen Chlorid-Ions. Beide Cu-Atome werden tetraedrisch

### 3 Übergangsmetallkomplexe

von jeweils einem Imin-Stickstoff der Guanidgruppe und drei Thiolat-Schwefelatomen, die für die  $\mu_3$ -Schwefelbrücken verantwortlich sind, koordiniert.

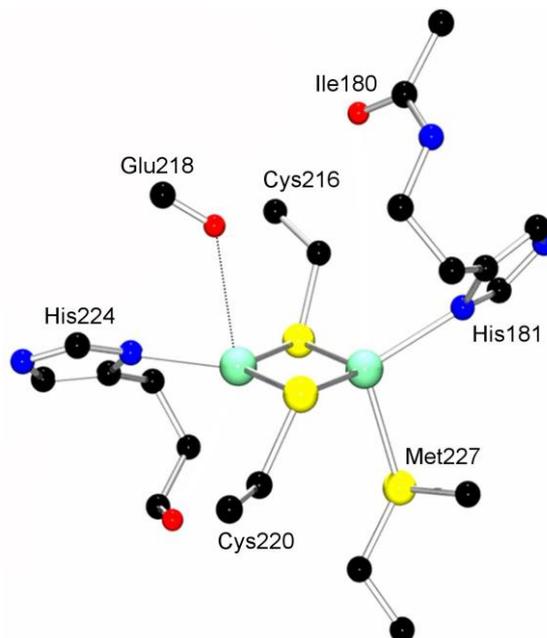


**Abb. 36:** Molekülstruktur des Kations  $[\text{Cu}_6(\text{SPhDMEG})_6]^{2+}$  von **N42** ohne H-Atome.

Der Faltungswinkel  $\beta$  der  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ -Rauten beträgt in **N42** im Vergleich zu den vorangegangenen Verbindungen nur  $10.7^\circ$ , wodurch sich der Cu-Cu-Abstand mit  $2.598 \text{ \AA}$  deutlich vergrößert hat. Die Cu-S-Bindungslängen unterscheiden sich je nachdem ob sie Teil einer hexagonalen  $\text{Cu}_3\text{S}_3$ -Basisfläche sind (av:  $2.296 \text{ \AA}$ ) oder sich zwischen zwei hexagonalen  $\text{Cu}_3\text{S}_3$ -Basisflächen befinden (av:  $2.240 \text{ \AA}$ ). Der Faltungswinkel  $\beta$  und der Metall-Metall-Abstand sind zwei Größen, denen eine besondere Relevanz hinsichtlich der Biomimetik des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums zukommt. Das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum ist ein Elektronentransfer-Zentrum innerhalb der Cytochrom-c-Oxidase und damit Teil der Atmungskette in eukaryotischen Mitochondrien. Es ist ebenfalls in der Distickstoffoxid-Reduktase denitrifizierender Bakterien enthalten.<sup>[114a]</sup> Der Aufbau des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums konnte mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an Enzymen aus *Paracoccus denitrificans*, *Thermus thermophilus* und an Rinderherz-mitochondrien sowie EXAFS-Untersuchungen aufgeklärt werden.<sup>[114b-d]</sup> Es handelt sich dabei um einen zweikernigen  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{N}_2$ -Komplex. Zwei Cystein-Reste verbrücken die beiden Cu-Atome miteinander, während je ein Histidin-Rest an den Cu-Atomen koordiniert. Die Koordinationssphäre wird durch zwei schwach gebundene axiale Liganden in Form eines Methionin-Restes und eines Carbonyl-Sauerstoffatoms eines Glutamin-Restes zu einer tetraedrischen Geometrie vervollständigt (vgl. **Abb. 37**). Anhand von ENDOR- und ESR-Untersuchungen an natürlichen  $\text{Cu}_A$ -Zentren sowie an mit  $^{15}\text{N}$ -Histidin angereicherten

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Proben konnte gezeigt werden, dass die Cu-Atome in einem gemischtvalten  $\text{Cu}^{+1.5}$ -Zustand vorliegen, in dem ein Elektron zwischen den Metallatomen delokalisiert ist (Class III).<sup>[114e,f]</sup>



**Abb. 37:**  $\text{Cu}_A$ -Zentrum aus *Paracoccus denitrificans*.<sup>[114b]</sup>

Von den zuvor behandelten Komplexen weist lediglich **N42** einen gemischtvalenten Zustand auf, dazu ist der Faltungswinkel  $\beta$  relativ klein und der Cu-Cu-Abstand ähnlich wie im  $\text{Cu}_A$ -Zentrum. Das macht  $[\text{Cu}_6(\text{S}_{\text{Ph}}\text{DMEG})_6](\text{OTf})_2$  (**N42**) zu einem guten, biomimetischen Modell für das  $\text{Cu}_A$ -Zentrum. Die Tabellen **Tab. 9a** und **Tab. 9b** fassen einige ausgewählte Größen der Komplexe **K5**, **N42**, **N45** und des  $\text{Cu}_A$ -Zentrums zusammen.

**Tab. 9a:** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in den Komplexen **K5**, **N42**, **N45** und dem  $\text{Cu}_A$ -Zentrum.<sup>[67,114b]</sup>

Komplex/ $\text{Cu}_A$	M-S	M-N	M---M	$\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Imin}}$
<b>K5</b>	2.178(1) 2.185(1)	1.910(1)	2.720(1)	1.312(2)
<b>N42</b>	2.296(av) 2.440(av)	2.008(av)	2.577(av)	1.335(av)
<b>N45</b>	2.220(1) 2.336(1)	2.003(2)	2.734(1)	1.355(2)
<b>CuA (I+II)</b>				
X-Ray	2.17-2.40 2.39-2.72 <sup>a</sup>	1.85-2.11	2.20-2.58	-
EXAFS	2.29-2.33	1.95-2.03	2.43-2.46	-

<sup>a</sup> Cu-SMet.

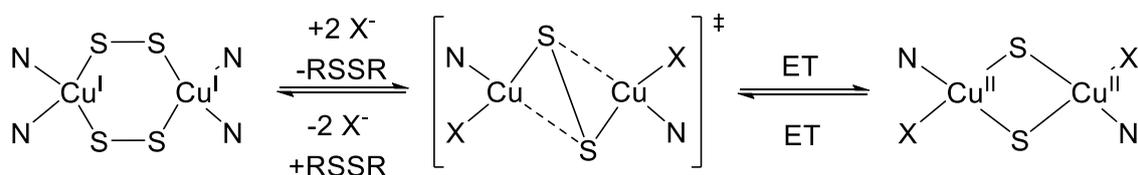
### 3 Übergangsmetallkomplexe

**Tab. 9b:** Ausgewählte Winkel [°] und Parameter in den Komplexen **K5**, **N42**, **N45** und dem Cu<sub>A</sub>-Zentrum.<sup>[67,114b,g]</sup>

Komplex/Cu <sub>A</sub>	M-S-M	S-M-S	β	ρ
<b>K5</b>	77.1(1)	79.6(1)	70.0	0.96
<b>N42</b>	65.8 (av)	113.5(av)	10.7	0.99
<b>N45</b>	73.7(2)	89.0(1)	57.8	1.01
<b>CuA (I+II)</b>				
X-Ray	65	111-119	0 <sup>b</sup>	-
EXAFS	65	115	-	-

<sup>b</sup> Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Raute wird als planar beschrieben.<sup>[114g]</sup>

Neben der Biomimetik hinsichtlich des Cu<sub>A</sub>-Zentrums wird von A. NEUBA an dem zweikernige Komplex [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(S<sub>Ph</sub>TMG)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**N45**) eine halogeninduzierte, reversible Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion ausgehend von [Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>((TMG<sub>Ph</sub>S)<sub>2</sub>)](OTf)<sub>2</sub> (**N49**) beobachtet. Die stöchiometrische Umsetzung von **N49** mit Et<sub>4</sub>NCl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt zu **N45**. Eine Fällung mit AgBF<sub>4</sub> oder AgOTf führt zu einem weißen Niederschlag (AgCl) und die vorher blaue Lösung wird rot und trüb. Die Reversibilität der Austauschreaktion wird mittels Titration von **N49** mit Et<sub>4</sub>NCl bei -40 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei gleichzeitiger spektroskopischer Untersuchung und anschließender Rücktitration mit AgBF<sub>4</sub> bestätigt. In den UV/Vis-Spektren ist eine sukzessive Abnahme der Cu<sup>I</sup> → S MLCT-Bande bei 417 und Ausbildung der charakteristischen S → Cu<sup>II</sup> LMCT-Banden von **N45** (590 und 708 nm) zu beobachten. Die Rücktitration zeigt eine Umkehrung der vorherigen spektroskopischen Beobachtungen.<sup>[67]</sup> **Abb. 38** zeigt einen von A. NEUBA vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus des Disulfid-Thiolat-Austausches.

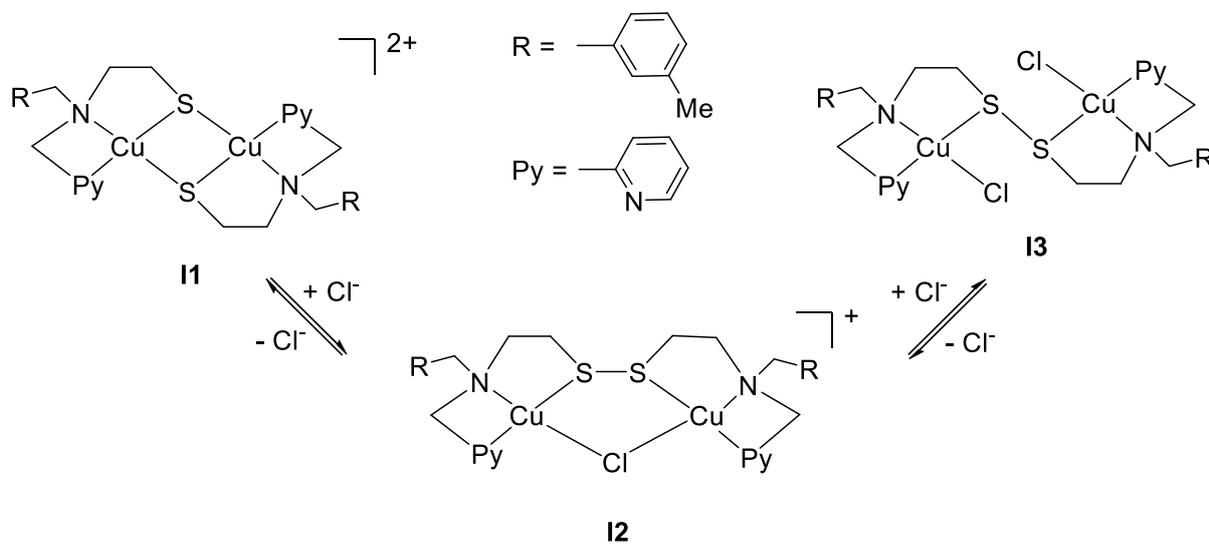


**Abb. 38:** Möglicher Reaktionsmechanismus der reversiblen Disulfid-Thiolat-Austauschreaktion.<sup>[67]</sup>

In der Literatur ist eine solche Reaktion eher unbekannt, handelt es sich doch um einen sehr speziellen und seltenen Reaktionstyp. ITOH beschreibt eine halogeninduzierte Austauschreaktion, in der sich durch Chlorid-Ionen der Bis(μ-thiolato)dikupfer(II)-Komplex **I1** zu den entsprechenden Kupfer(I)-Disulfid-Komplexen **I2** und **I3**, in denen Chlorid als Co-Ligand fungiert, umlagert (vgl. **Abb. 39**). Eine Rücktitration mit AgOTf bestätigt auch in diesem Fall die Reversibilität des Prozesses.<sup>[114h]</sup> Für den artverwandten zweikernigen Ni(II)-Komplex [Ni<sub>2</sub>(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**K5**) wird keine reversible Austauschreaktion beobachtet, da die Standardpotentiale von Nickel im Vergleich zu Kupfer deutlich weiter voneinander entfernt liegen und Nickel damit unter diesen Bedingungen keine Neigung zu einer reversiblen Austauschreaktion besitzt. Zudem kann das Alkyl-Grundgerüst in **K5** den nötigen Elektronen-

### 3 Übergangsmetallkomplexe

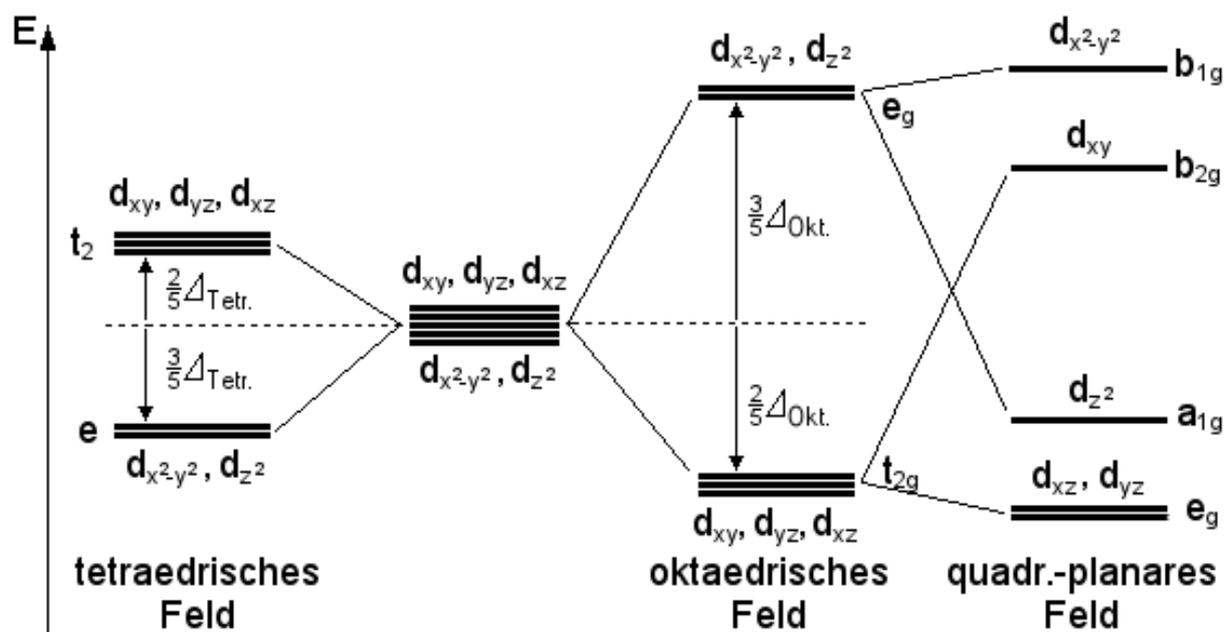
transfer nicht in dem gleichen Maße unterstützen wie die aromatischen Bausteine in **N45**, **N49**, **I1**, **I2** und **I3**.



**Abb. 39:** Von ITOH beschriebene chloridinduzierte Austauschreaktion.<sup>[114h]</sup>

### 3.3 UV/Vis-Spektren

Die in dieser Arbeit behandelten Nickel-Komplexe enthalten zweiwertiges Nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) mit einer  $d^8$ -Elektronenkonfiguration. In einem quadratisch-planaren Ligandenfeld, das durch einen  $\text{N}_2\text{S}_2$ -Donorsatz realisiert wird, wird die Entartung der fünf  $d$ -Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ ) aufgehoben, sodass sich eine Aufspaltung gemäß **Abb. 40** ergibt. Der Komplex  $[\text{Co}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$  (**K4**) besitzt dahingegen ein zweiwertiges Cobalt ( $d^7$ ) und unterliegt mit seinem  $\text{N}_2\text{S}_2$ -Donorsatz einer tetraedrischen Ligandenfeldaufspaltung der  $d$ -Orbitale (vgl. **Abb. 40** und **Kap. 3**).<sup>[115a]</sup>

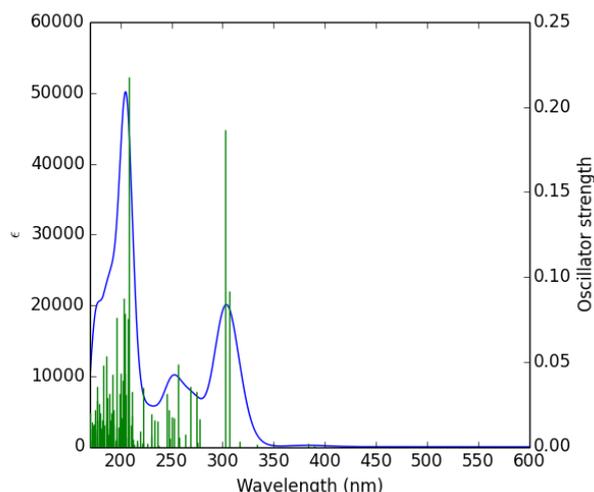


**Abb. 40:** Aufspaltung der  $d$ -Orbitale innerhalb eines Ligandenfeldes.<sup>[115a]</sup>

Die genaue Lage des  $d_{z^2}$ -Orbitals im quadratisch-planaren Ligandenfeld wird in der Literatur unterschiedlich angegeben.<sup>[115a,b]</sup> In der Regel sollten für ein  $d^8$ -Übergangsmetall folgende Elektronenübergänge beobachtet werden:  $d_{xz}$ ,  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  und  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Eine ähnliche Verteilung der Elektronenübergänge von energetisch niedrigen, besetzten Orbitalen in energetisch höher gelegene, halbbesetzte Orbitale gilt auch für  $d^7$ -Übergangsmetalle wie zum Beispiel  $\text{Co}^{2+}$ .<sup>[116]</sup> In der Realität treten jedoch bei Komplexen mit den oben genannten Koordinationsgeometrien  $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Liganden auf, wodurch zusätzliche Banden entstehen. Eine zuverlässige Zuordnung der UV/Vis-Banden ist daher maßgeblich erschwert. Hilfestellung können an dieser Stelle mittels TD-DFT (time dependent-DFT) berechnete UV/Vis-Spektren liefern, die eine ungefähre Zuordnung erlauben, da sie die UV/Vis-Banden mit Molekülorbital-Paaren verknüpfen. Die nachfolgend aufgeführten theoretischen UV/Vis-Spektren und MO-Schemata gehen auf die DFT-Berechnungen von A. OPPERMANN zurück.

3.3.1 *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**)

In **Abb. 41** ist das mittels TD-DFT theoretisch berechnete UV/Vis-Spektrum von **K1** dargestellt. Es zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, wengleich die Lage der Banden im theoretischen Spektrum hin zu kleineren Wellenlängen verschoben ist.

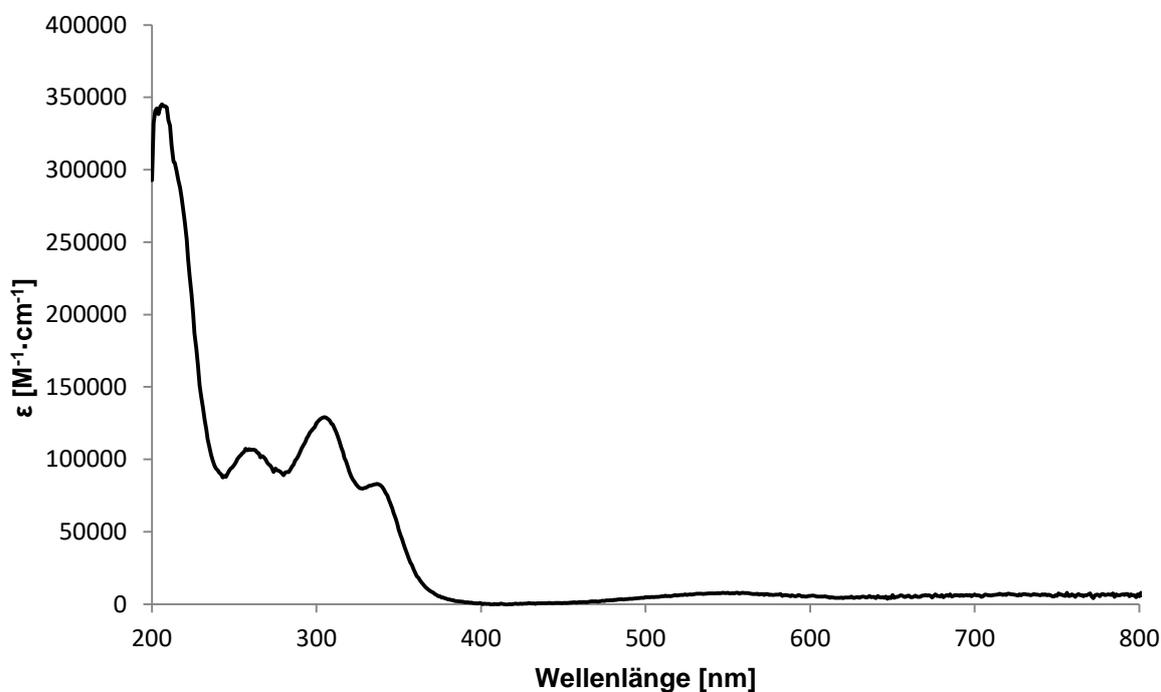


**Abb. 41:** Theoretisches UV/Vis-Spektrum von **K1** im Bereich von 200 bis 600 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.

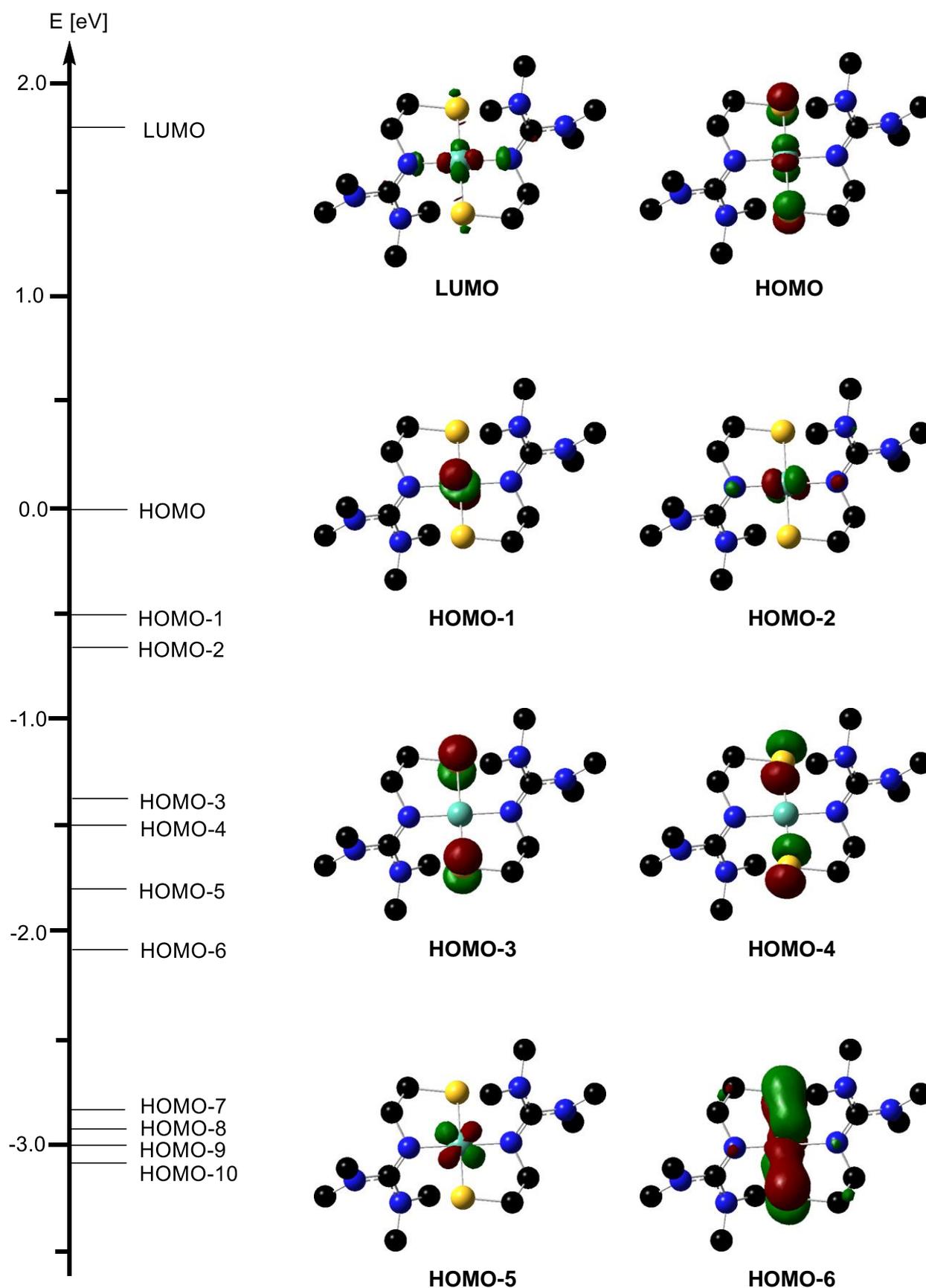
Das theoretische Spektrum (vgl. **Abb. 41**) enthält innerhalb eines Bereiches von 200 bis 600 nm drei signifikante Banden (208 nm, 257 nm und 307 nm), sowie eine sehr schwach ausgeprägte Bande bei 383 nm. Das experimentelle UV/Vis-Spektrum (vgl. **Abb. 42**) weist dahingegen fünf Banden im Bereich von 200 bis 800 nm auf. Die Banden im kurzwelligen Bereich von 200 bis 310 nm lassen sich auf  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergänge innerhalb des Liganden zurückführen. Unter der Bande bei 209 nm ( $\epsilon = 340000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) fallen mehrere Elektronenübergänge zusammen. Der Übergang von HOMO-12  $\rightarrow$  LUMO stellt dabei eine Elektronendichte-Umverteilung von einem  $p(\text{N}_{\text{imin}})$ -Orbital in ein  $p$ -Orbital des Thiolatschwefels ( $p(\text{S})$ ) dar. Der Übergang von HOMO-7  $\rightarrow$  LUMO+2 bzw. von  $p(\text{N})$ -Orbitalen hin zu einem  $p(\text{C}_{\text{gua}})$ -Orbital fällt ebenfalls unter diese Bande, genauso wie HOMO-6  $\rightarrow$  LUMO+4, die einen Elektronenübergang von  $p(\text{S})$  nach  $s(\text{C}_{\text{CH}_3})$  darstellen. HOMO-9 ( $p(\text{N}_{\text{amin}})$ -Orbital)  $\rightarrow$  LUMO ( $p(\text{S})$ -Orbital) ist für die Bande bei 265 nm ( $\epsilon = 100000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) verantwortlich. Die Banden bei 309 nm ( $\epsilon = 120000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) und bei 341 nm ( $\epsilon = 77000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) fallen im theoretischen Spektrum in der Bande von 307 nm zusammen. Es handelt sich bei ihnen zum einen um einen ligandbasierten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang zwischen HOMO-2 und LUMO+1, in dem sich die Elektronendichte aus den  $p$ -Orbitalen von  $\text{C}_{\text{Gua}}$  und  $\text{N}_{\text{imin}}$  in  $p(\text{N})$  umverteilt, zum anderen trägt ein LMCT von HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO zu diesen Banden bei. Die fünfte Bande liegt mit 557 nm ( $\epsilon = 7600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes und sticht

### 3 Übergangsmetallkomplexe

durch ihre geringe Intensität bzw. einem im Vergleich zu den anderen beobachteten Banden kleineren molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  hervor. Dieser relativ geringe Wert lässt sich mit einem zugrunde liegenden, paritätsverbotenen d-d-Übergang zwischen  $d_{z^2}(\text{Ni})$ , repräsentiert durch HOMO-1, und dem LUMO, dargestellt durch  $d_{x^2-y^2}$ , erklären ( $\lambda_{\text{theor}} = 536 \text{ nm}$ ). In der Regel sind d-d-Übergänge paritätsverboten, da sie zur selben Parität, in diesem Fall g, gehören und ihre Orbitale damit inversionssymmetrisch sind. Aufgrund von Molekülbewegungen wird diese Symmetrie jedoch zu einem kleinen Teil aufgehoben und wird im Spektrum durch eine schwach ausgeprägte Bande sichtbar. Da es sich bei dieser Bande zudem um die einzige Bande handelt, die im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbiert, in diesem Fall gelbes Licht, erscheint der Komplex in einer violetten Farbe. **Abb. 43** zeigt einen Ausschnitt ausgewählter Molekülorbitale von **K1**.



**Abb. 42:** UV/Vis-Spektrum von *trans*-[Ni(SEtTMG)<sub>2</sub>] (**K1**) in abs. MeCN bei einer Konzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  in einem Bereich von 200 – 800 nm.



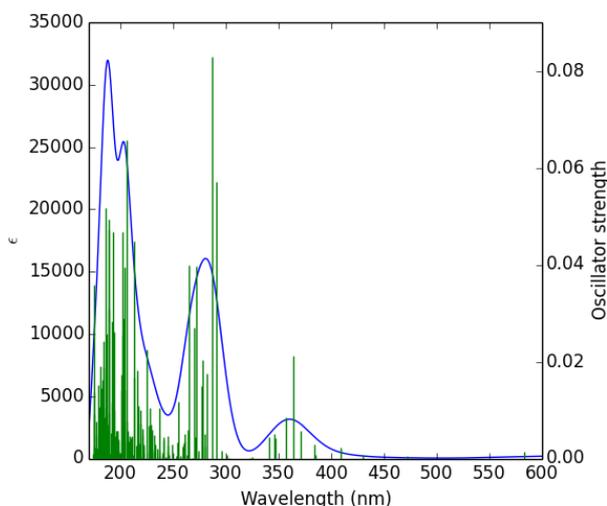
**Abb. 43:** Ausgewählte Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von **K1** ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Dabei wird das HOMO standardmäßig auf 0 eV gesetzt. Die unterschiedliche Färbung der Orbitale geht auf das jeweilige Vorzeichen der Wellenfunktion zurück (grün: positives Vorzeichen, rot: negatives Vorzeichen). Wechselwirkungen zwischen Orbitalen sind dann zu beobachten, wenn sich Orbitale mit dem gleichen Vorzeichen gegenüberstehen, wie zum Beispiel bei HOMO-6 zu sehen. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO von **K1** beträgt 1.8 eV. Das LUMO enthält keine Beiträge zur koordinativen Bindungen zwischen Metallzentrum und den Donoratomen, sondern stellt sich, wie nach **Abb. 40** zu erwarten, als  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des Nickels dar. Bei HOMO-2 und HOMO-6 handelt es sich um die Orbitale  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  des Nickels, wobei eine genauere Zuordnung nicht möglich ist. In einem quadratisch-planaren Ligandenfeld gehören sie zu den d-Orbitalen mit der niedrigsten Energie. In **K1** jedoch liegt HOMO-2 zusammen mit dem  $d_{z^2}$ -Orbital, repräsentiert durch HOMO-1, oberhalb des  $d_{xy}$ -Orbitals (HOMO-5). Diese Art der Anordnung der d-Orbitale ähnelt der in einem oktaedrischen Ligandenfeld. Orbital-Wechselwirkungen sind in HOMO-6 zwischen einem  $d_{xz}$ - oder  $d_{yz}$ -Orbital und einem p-Orbital des Thiolat-Schwefels zu beobachten. Diese Wechselwirkungen tragen zu der Nickel-Schwefel-Bindung bei.

#### 3.3.2 *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**)

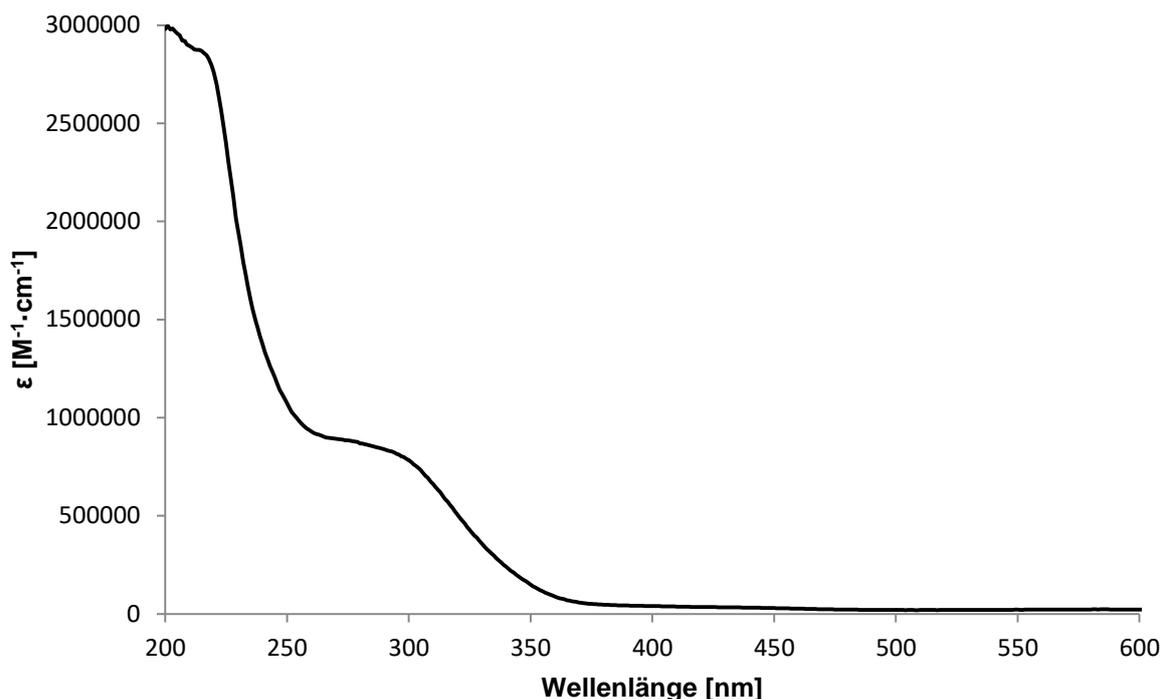
Der einkernige Nickelkomplex *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) verfügt über ein Ni<sup>2+</sup>-Zentralatom ( $d^8$ -Elektronenkonfiguration). Durch den N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Donorsatz seiner Liganden wird das Zentralatom einem quadratisch-planaren Ligandenfeld mit entsprechender Entartung der d-Orbitale unterworfen. Ein theoretisches UV/Vis-Spektrum wurde erstellt (siehe **Abb. 44**), das eine grobe Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum aufweist (vgl. **Abb. 45**).



**Abb. 44:** Theoretisches UV/Vis-Spektrum von **K2** im Bereich von 200 bis 600 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.

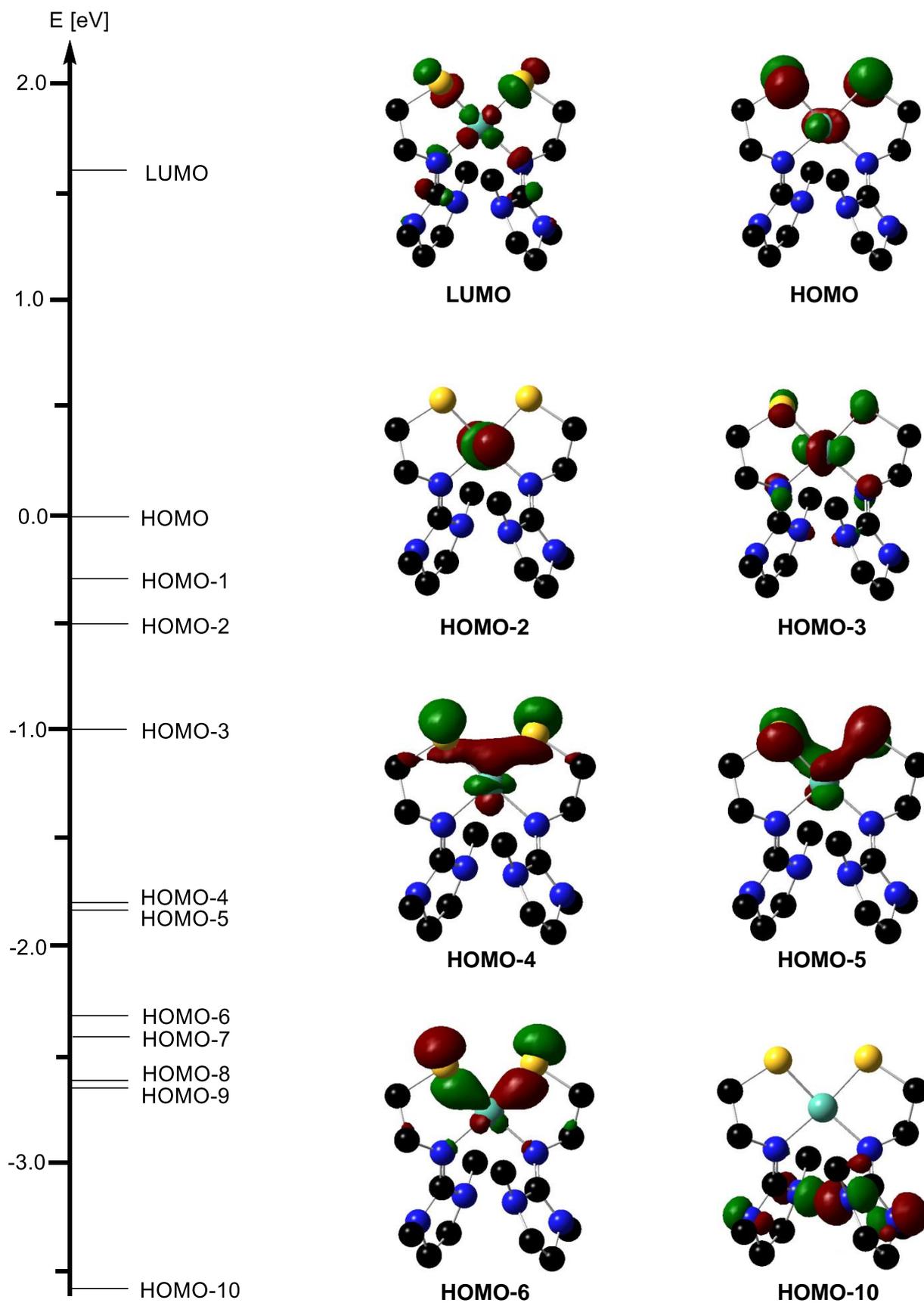
### 3 Übergangsmetallkomplexe

Es stehen vier Banden des berechneten Spektrums, einer Bande und zwei Schultern des experimentellen Spektrums gegenüber. Die Schulter bei 214 nm ( $\epsilon = 2860000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) lässt sich einem ligandbasierten Übergang, HOMO-10  $\rightarrow$  LUMO+2, zuordnen. Der Elektronenübergang verläuft von einem p-Orbitalen der Stickstoffe hin zu einem p-Orbital von C<sub>Gua</sub>. Unter der Schulter bei 304 nm ( $\epsilon = 730000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) fallen mehrere Übergänge zusammen. Dazu gehören der ligandbasierte  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang von HOMO  $\rightarrow$  LUMO+7, sowie ein MLCT ausgehend von  $d_{z^2}(\text{Ni})$  nach  $p(\text{C}_{\text{Gua}})$  (HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO+4).



**Abb.45:** UV/Vis-Spektrum von *cis*-[Ni(SEtDMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) in abs. MeCN bei einer Konzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$  in einem Bereich von 200 – 600 nm.

Einen paritätsverbotenen d-d-Übergang von  $d_{z^2}(\text{Ni})$  nach  $d_{x^2-y^2}(\text{Ni})$  (HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO) stellt die breite und intensitätsschwache Bande um 582 nm ( $\epsilon = 22000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) dar, die durch Molekülbewegungen dennoch messbar ist. Zudem ist diese Bande, die einzige, die im sichtbaren Bereich des Lichtes absorbiert und damit dem Komplex seine blauviolette Farbe verleiht. Im Vergleich zu dem Komplex *trans*-[Ni(SEtTMG)<sub>2</sub>] (**K1**) fallen die experimentellen Spektren sehr ähnlich aus. Ein bis zwei Banden um 200 nm und drei Banden im Bereich von 250 bis 350 nm, die im Fall von **K2** eine ausgeprägte Schulter darstellen, können größtenteils ligandbasierten Elektronenübergängen zugeordnet werden. Die intensitätsschwache Bande im Bereich von 550 bis 600 nm wird ausgelöst durch einen paritätsverbotenen d-d-Übergang (vgl. **Abb. 42** und **Abb. 45**). **Abb. 46** zeigt eine Energieskala ausgewählter Molekülorbitale von *cis*-[Ni(SEtDMEG)<sub>2</sub>] (**K2**).



**Abb. 46:** Ausgewählte Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von **K2** ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).

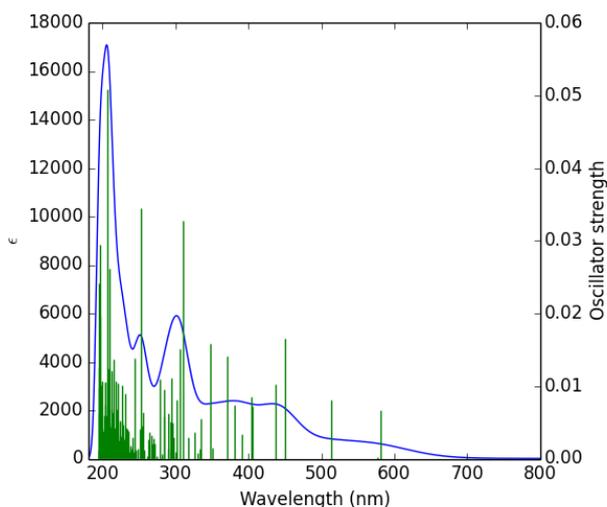
### 3 Übergangsmetallkomplexe

---

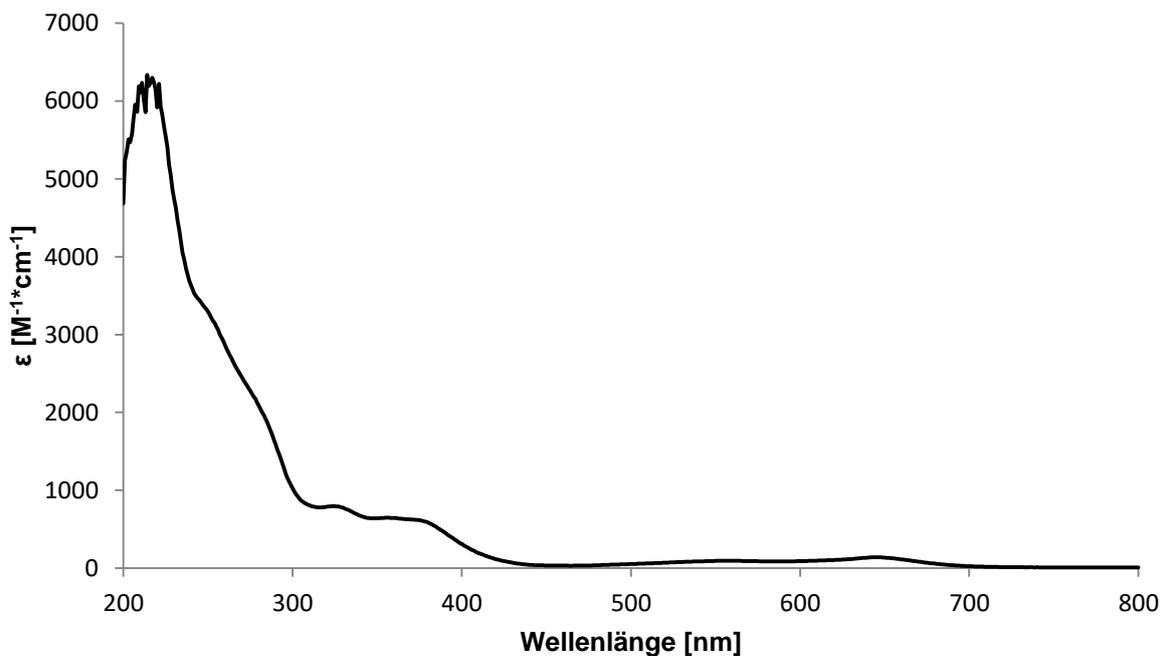
Das HOMO wurde standardmäßig auf 0 eV gesetzt und die Lage der übrigen Orbitale orientiert sich daran. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO ist mit 1.6 eV etwas geringer als in **K1** (HOMO  $\rightarrow$  LUMO = 1.8 eV). Das LUMO wird, wie zu erwarten, durch das im quadratisch-planaren Ligandenfeld unbesetzte  $d_{x^2-y^2}$  dargestellt. Weitere d-Orbitale werden durch HOMO-2 ( $d_{z^2}$ ), HOMO-3 ( $d_{xz}$ ), HOMO-4 ( $d_{xy}$ ) und HOMO-5 ( $d_{yz}$ ) repräsentiert. Die letzten drei der oben genannten Molekülorbitale leisten einen Beitrag zu der koordinativen Bindung zwischen dem zentralen Metallatom und dem koordinierenden  $N_2S_2$ -Donorsatz des Liganden.

#### 3.3.3 [Co(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K4**)

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Nickel(II)-Komplexen steht der einkernige Komplex [Co(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K4**). Er enthält ein zweiwertiges Cobalt-Atom als zentrales Metallatom mit einer  $d^7$ -Elektronenkonfiguration. Zwar wird es ebenso vierfach von dem  $N_2S_2$ -Donorsatz des Liganden **L2** koordiniert, jedoch in Form einer tetraedrischen anstatt einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie. Drei ungepaarte Elektronen im  $t_2$ -Niveau zeichnen diesen Komplex als high-spin Verbindung aus. Diese ungepaarten Elektronen müssen in der zugrunde liegenden DFT-Rechnung mit sogenannten „unrestricted“ Wellenfunktionen behandelt werden. In Zuge dieser Berechnungen werden zwei Sätze (A und B) von Molekülorbitalen generiert, die jeweils den alpha-Spin bzw. beta-Spin der Elektronen berücksichtigen. Zur Interpretation des experimentellen UV/Vis-Spektrums wird ein mittels TD-DFT berechnetes Spektrum im Bereich von 200 bis 800 nm herangezogen (siehe **Abb. 47**). Die Spektren weisen einen ähnlichen Verlauf mit entsprechenden Bandenformen auf, wenngleich die experimentellen Banden bis 400 nm im theoretischen Spektrum zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Durch das theoretische Spektrum werden insgesamt sechs Banden mit fortlaufend schwächer ausgeprägten Intensitäten vorhergesagt: 207, 265, 310, 370, 450 und 582 nm. Die letzte dieser Banden stellt sich als eine lang gezogenen Schulter dar. Dem gegenüber steht das experimentelle Spektrum (vgl. **Abb. 48**) mit fünf Signalen im Bereich von 200 bis 800 nm. Die Bande bei 214 nm ( $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) erfasst  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergängen zwischen p-Orbitalen der Stickstoff-Atome (HOMO-8(A)  $\rightarrow$  LUMO(A) und HOMO-8(B)  $\rightarrow$  LUMO+3(B)). Die daran anschließenden Schulter bei 254 nm ( $\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) geht auf einen Metall-Ligand-Charge-Transfer aus dem  $d_{xz}$ - oder  $d_{yz}$ -Orbital des Cobalts in p(N)-Orbitale des Liganden zurück. Ein weiterer MLCT wird durch die Bande bei 327 nm ( $\epsilon = 800 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet. Der Elektronenübergang erfolgt von dem  $d_{xz}$ - oder  $d_{yz}$ -Orbital des Cobalts in p(N)-Orbitale (HOMO(A)  $\rightarrow$  LUMO+1(A)).



**Abb. 47:** Theoretisches UV/Vis-Spektrum von **K4** im Bereich von 200 bis 800 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.

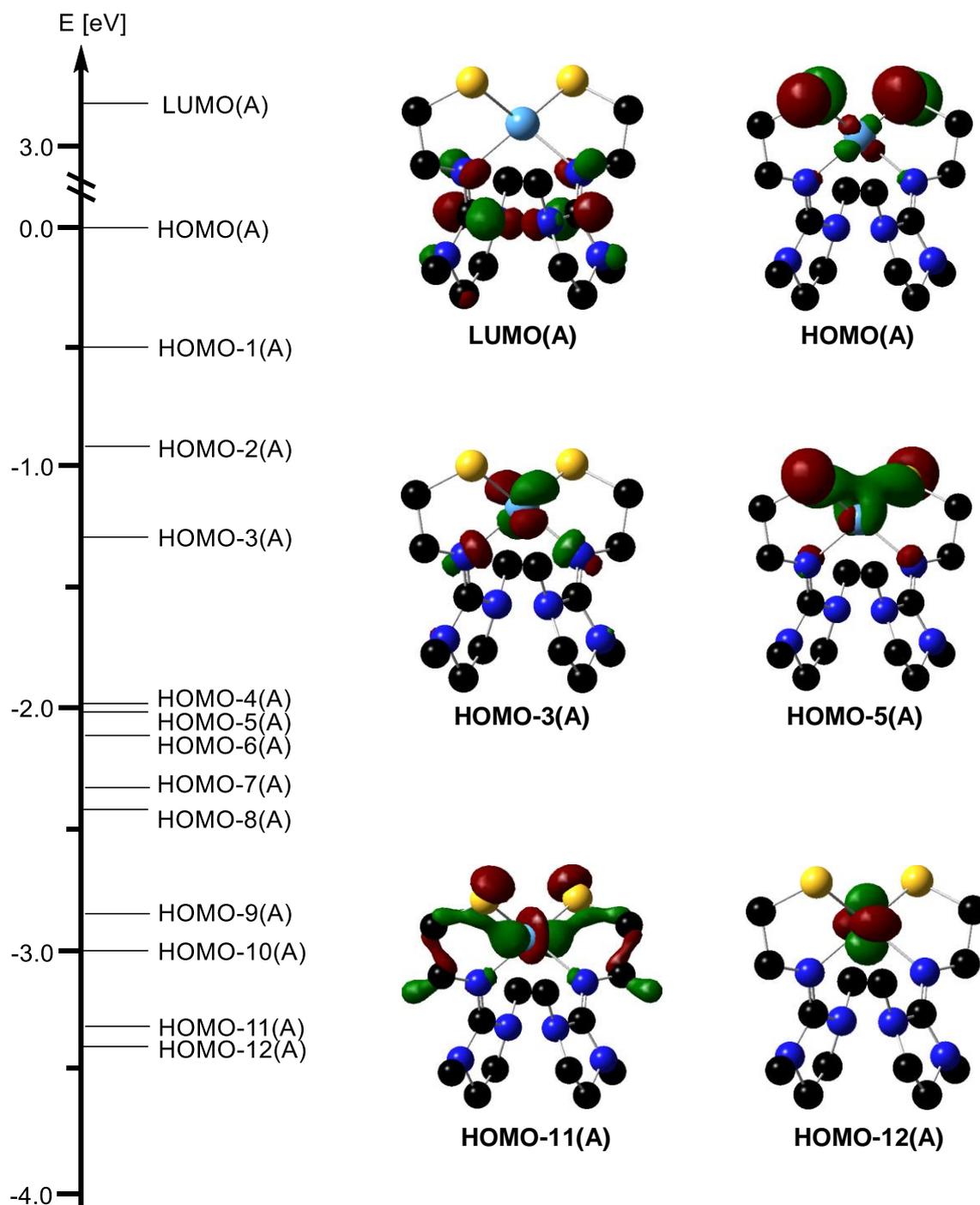


**Abb. 48:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Co}(\text{SEtDMEG})_2]$  (**K4**) in abs. MeCN bei einer Konzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$  mol/L in einem Bereich von 200 nm - 800 nm.

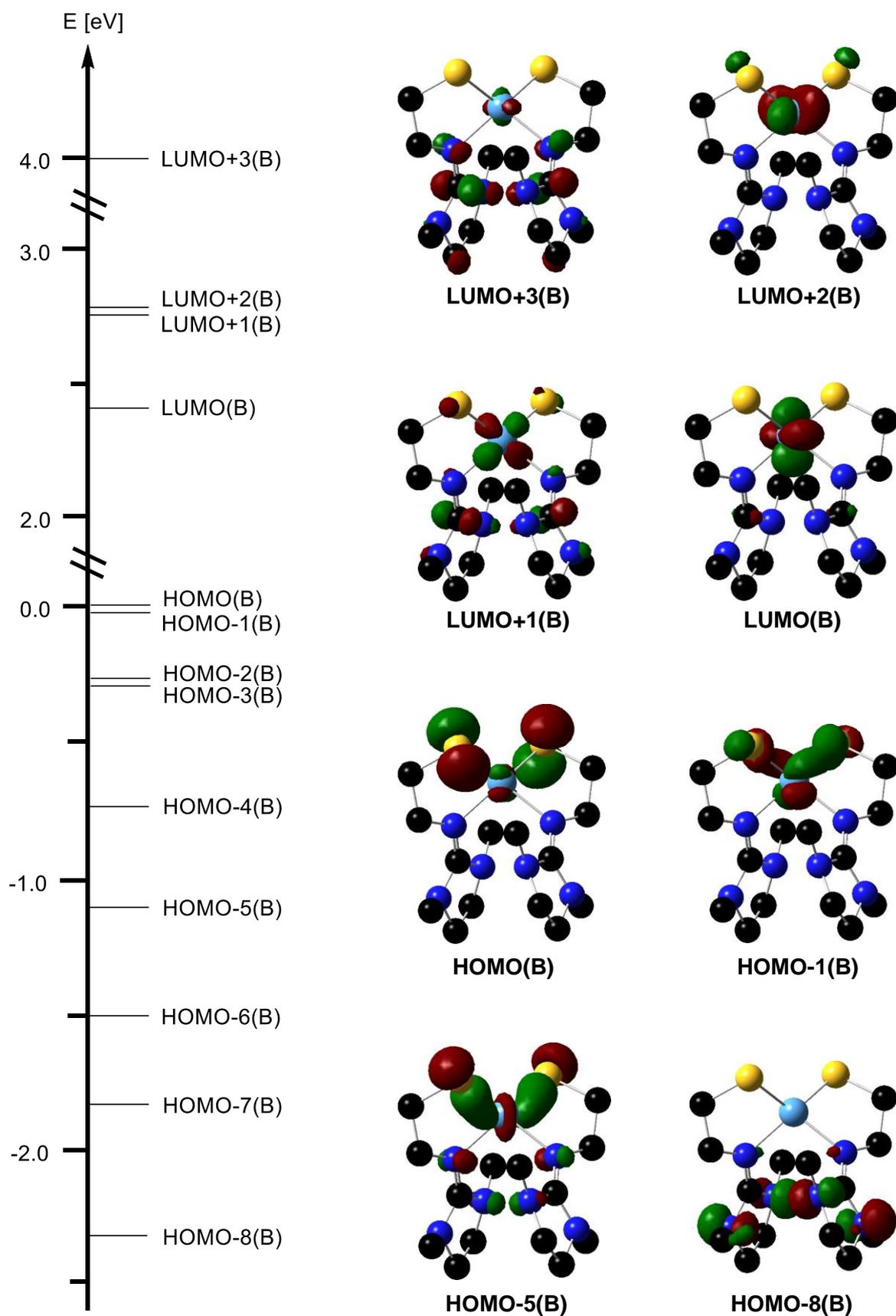
Die Bande bei 359 nm ( $\epsilon = 700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) definiert sich durch einen Beitrag des Typs LMCT ausgehend von einem p-Orbital des Thiolatschwefels in ein  $d_{xz}$ - oder  $d_{yz}$ -Orbital des Cobalts (HOMO(B)  $\rightarrow$  LUMO+2(B)). Im langwelligeren Bereich des Spektrums wird eine intensitätsschwache Bande bei 647 nm ( $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) beobachtet. Zwei Beiträge in Form von

### 3 Übergangsmetallkomplexe

paritätsverbotenen d-d-Übergängen werden dieser zugeordnet ( $\text{HOMO-2(B)} \rightarrow \text{LUMO+1(B)}$ ) und  $\text{HOMO-1(B)} \rightarrow \text{LUMO+2(B)}$ ). Dabei verteilt sich die Elektronendichte von dem  $d_{z^2}$ - bzw. dem  $d_{xy}$ -Orbital in das  $d_{xz}$ - oder  $d_{yz}$ -Orbital. Durch die Absorption dieser Wellenlänge erscheint der Komplex blau. Einige ausgewählte Molekülorbitale des Komplexes **K4** zeigen **Abb. 49a** und **Abb. 49b**. Sie sind nach ihrer Energie geordnet und nach ihrem Spin getrennt.



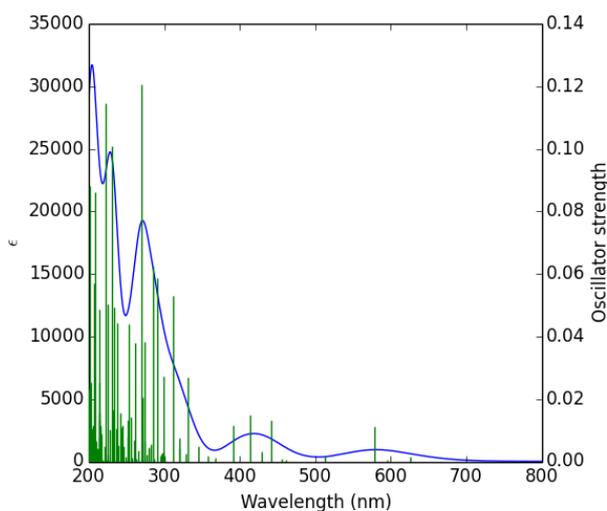
**Abb. 49a:** Ausgewählte alpha-Spin Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von **K4** ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).



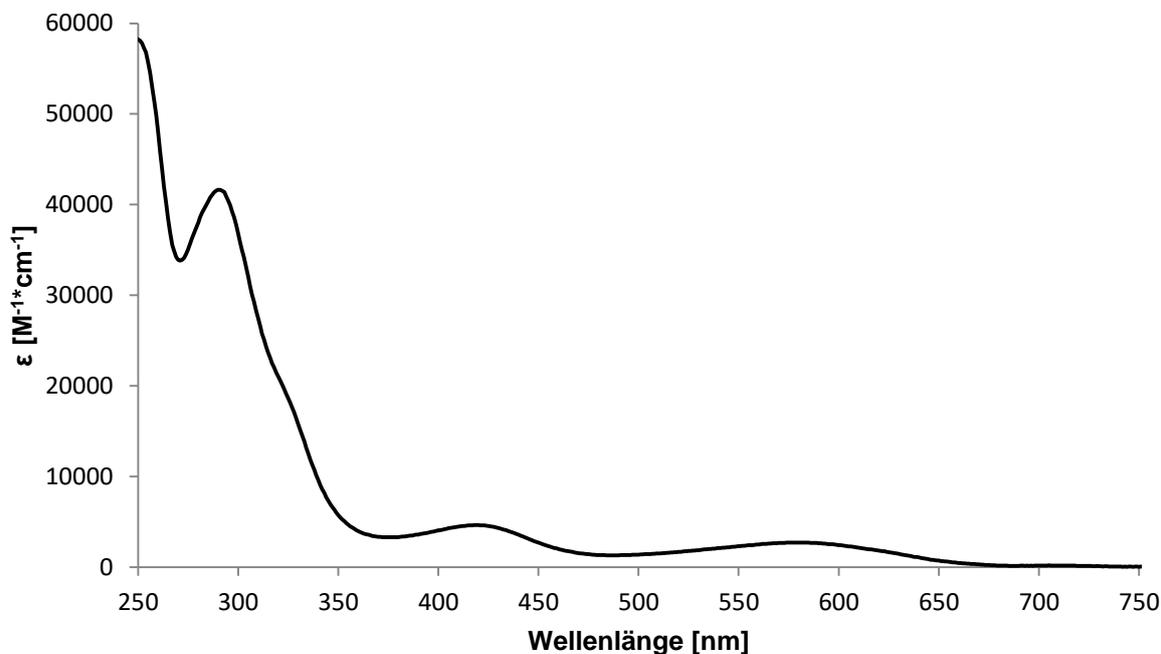
**Abb. 49b:** Ausgewählte beta-Spin Molekülorbitale (TPSh/def2-TZVP) von K4 ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).

#### 3.3.4 $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$ (**K5**)

Das mittels TD-DFT erstellte UV/Vis-Spektrum (siehe **Abb. 50**) des zweikernigen Komplexes  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**) erfasst in einem Bereich von 200 bis 800 nm fünf Banden (208 nm, 257 nm, 269 nm, 414 nm und 579 nm) und eine schwach ausgeprägte Schulter bei 312 nm. Dieser vorhergesagte Verlauf ist in guter Näherung zu den experimentell gemessenen Banden, dargestellt in **Abb. 51**.



**Abb. 50:** Theoretisches UV/Vis-Spektrum von **K5** im Bereich von 200 bis 800 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.



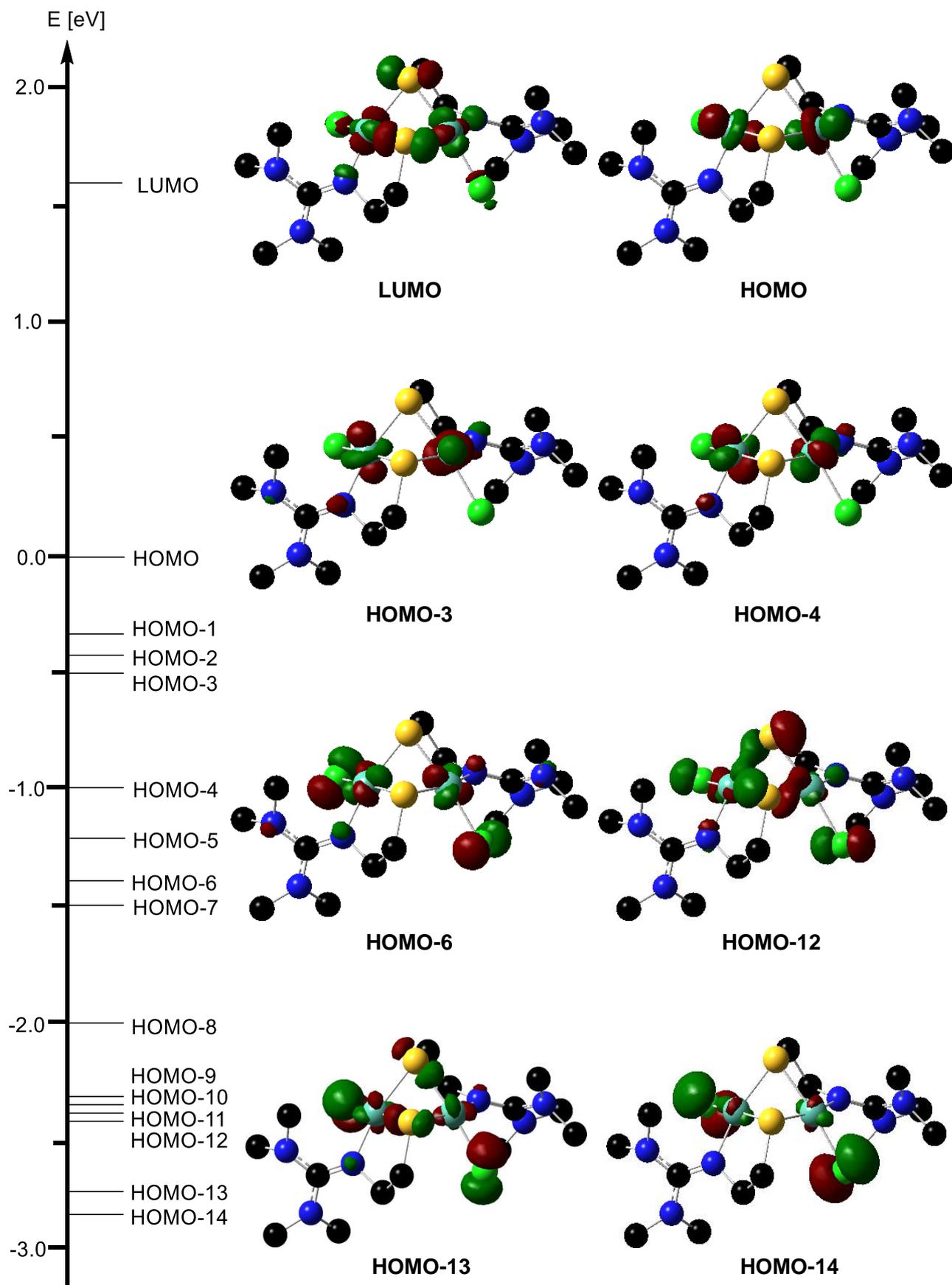
**Abb. 51:** UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei einer Konzentration von  $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$  mol/L in einem Bereich von 250 – 750 nm.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

---

Die im theoretischen Spektrum am stärksten ausgeprägte Bande bei 208 nm kann im Experiment nicht eindeutig beobachtet werden, da unterhalb von 250 nm das verwendete Lösungsmittel (abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) optisch aktiv ist und die Signale verzerrt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass ein ligandzentrierter Elektronenübergang im Bereich von 200 bis 250 nm zu beobachten wäre. Die nachfolgenden beiden theoretischen Banden lassen sich den experimentellen Werten von 250 nm ( $\epsilon = 58000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) und 291 nm ( $\epsilon = 42000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) zuordnen. Die Erstere von beiden zeichnet sich durch ligandbasierte Elektronenübergänge aus, an denen p-Orbitale der Stickstoffatome, des Thiolatschwefels und des zentralen Guanidin-Kohlenstoffatoms ( $\text{C}_{\text{Gua}}$ ) involviert sind. Die zweite hingegen stellt einen LMCT zwischen HOMO-17 und LUMO dar, welche durch ein p-Orbital des koordinierten Chlorids und durch das  $d_{x^2-y^2}$  des Nickels repräsentiert werden. Die anschließende Schulter um 330 nm ( $\epsilon = 16000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) enthält einen LMCT in Form von  $p(\text{N}_{\text{Imin}}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(\text{Ni})$  (HOMO-12  $\rightarrow$  LUMO). Zwei Elektronenübergänge leisten ihren Beitrag zu der intensitätsschwachen Bande bei 420 nm ( $\epsilon = 5000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Zum einen ist der d-d-Übergang von HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO+1 daran beteiligt, zum anderen wird ein Elektronenübergang von  $d_{zz}(\text{Ni}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(\text{Ni})$ , (HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO) beobachtet. Diese beiden Elektronenübergänge (HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO+1 und HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO) sind ebenfalls für die Ausprägung der Bande bei 579 nm ( $\epsilon = 3000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) verantwortlich. Im vorherigen Fall dominierte der Beitrag von HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO+1 die Bande, während sich bei der letzten Bande das Verhältnis umdreht und der Übergang von HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO hauptsächlich die Bande definiert.

**Abb. 52** stellt ausgewählte Molekülorbitale von **K5** nach ihrer Energie geordnet dar, wobei das HOMO als standardisierter Nullpunkt der Achse gewählt wurde. Wie für einen quadratisch-planaren Komplex zu erwarten, stellt sich das LUMO durch das unbesetzte auf die Liganden zeigende  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital dar. Das HOMO wird im Fall von **K5** durch das  $d_{zz}$ -Orbital repräsentiert. Der Abstand zwischen diesen beiden Molekülorbitalen beträgt 1.6 eV und ist damit von vergleichbarer Größe wie bei dem verwandten, einkernigen Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K1**: 1.8 eV). HOMO-6 wird durch das  $d_{xy}$ -Orbital widerspiegelt, während die Orbitale  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  HOMO-13 und HOMO-14 zugeordnet werden können. Damit ergibt sich eine für ein quadratisch-planares Ligandenfeld typische Aufspaltung der d-Orbitale (vgl. **Abb. 40**). Einen Beitrag zu den Bindungen zwischen den Nickel-Atomen und den S,N-Donor-Atomen der Liganden leisten HOMO-12, HOMO-13 und HOMO-14.

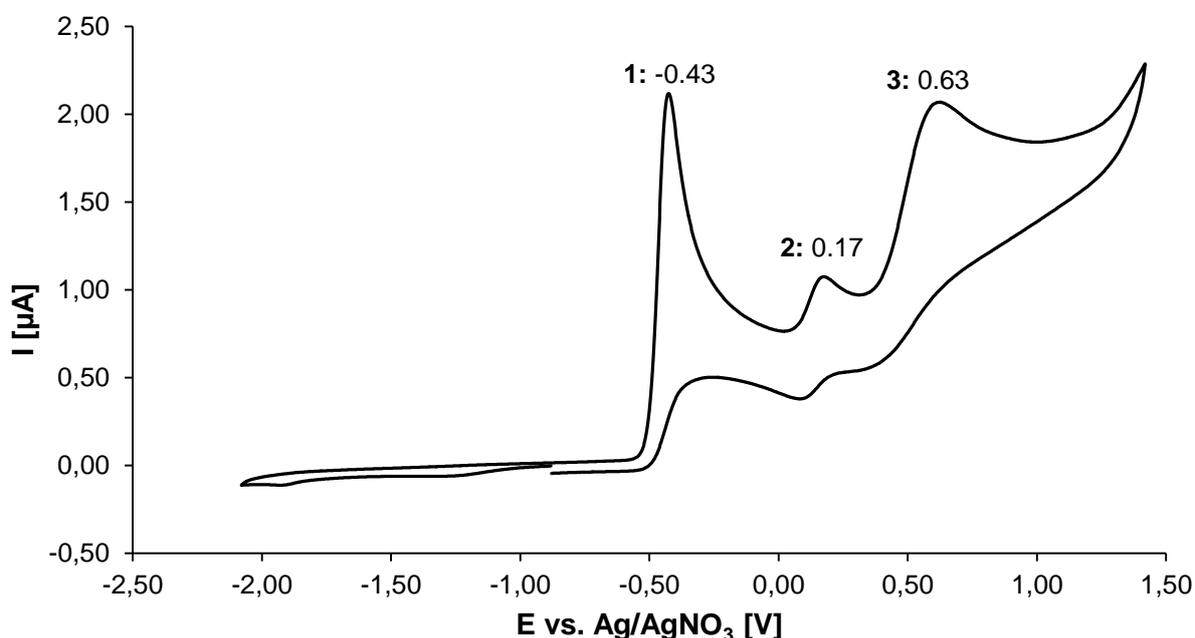


**Abb. 52** Ausgewählte Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von **K5** ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).

## 3.4 Cyclovoltammogramme

### 3.4.1 *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**)

Das in **Abb. 53** dargestellte Cyclovoltammogramm wurde bei Raumtemperatur von einer 1 mmolaren Lösung des Komplexes *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) in abs. MeCN mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Als Leitsalz für diese Messung dient Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (*n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) mit einer Konzentration von  $c_{\text{Leitsalz}} = 0.1 \text{ mol/L}$ . Das so erhaltene Cyclovoltammogramm wird gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) normiert. Es werden insgesamt drei Ereignisse beobachtet.

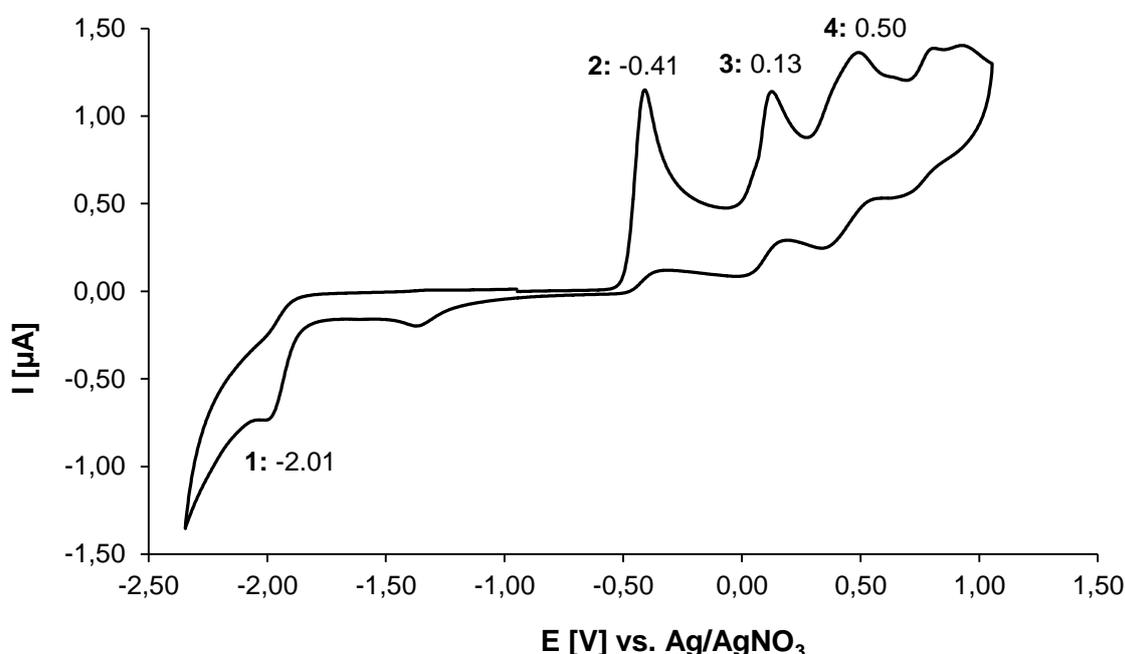


**Abb.53:** Cyclovoltammogramm von *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) in abs. MeCN bei RT.

Zum einen ist eine vermeintlich irreversible Oxidation, gekennzeichnet durch **1** ( $E_{\text{Ox},1} = -0.43 \text{ V}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.2$ ), zu sehen, zum anderen ein quasireversibles Ereignis bei **2** ( $E_{\text{Ox},2} = 0.17 \text{ V}$  und  $E_{\text{Red},2} = 0.08 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = 0.04 \text{ V}$ ;  $\Delta E = 0.09 \text{ V}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 1.5$ ), sowie ein weiteres irreversibles Signal bei **3** ( $E_{\text{Ox},3} = 0.63 \text{ V}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.4$ ). Unter Berücksichtigung vergleichbarer Verbindungen lässt sich die irreversible Oxidationswelle **1** bei  $-0.43 \text{ V}$  ligandbasierten Prozessen zuordnen.<sup>[117]</sup> Dabei wird der Thiolatschwefel in einem Einelektronen-Prozess zum Thiylradikal oxidiert, das sich anschließend zum Disulfid rekombiniert. Aus diesem Grund wird kein Reduktions-Peak bei **1** beobachtet, da das gebildete Thiylradikal sofort zum Disulfid weiterregiert. Aufgrund mangelnder Daten ist unklar, was sich hinter dem reversiblen Ereignis **2** verbirgt. Die irreversible Oxidation **3** wird dahingegen auf Grundlage vergleichbarer Verbindungen der metallzentrierten Oxidation von Ni(II) zu Ni(III) zugeordnet.<sup>[118]</sup>

3.4.2 *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**)

Das Cyclovoltammogramm von *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) ist in **Abb. 54** zu sehen. Es wurde bei Raumtemperatur von einer 1 mmolaren Lösung des Komplexes in abs. MeCN unter Zuhilfenahme von *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (*c*<sub>Leitsalz</sub> = 0.1 mol/L) aufgenommen und gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) normiert. Die angewandte Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/s. Das im gemessenen Cyclovogramm beobachtete elektrochemische Verhalten ähnelt erwartungsgemäß dem von **K1**. Die beiden Komplexe unterscheiden sich nur geringfügig zum einen in der Konfiguration ihrer Liganden (*trans* vs. *cis*), zum anderen in den in ihnen enthaltenen Guanidin-Funktionen (TMG vs. DMEG). Das Cyclovoltammogramm wurde in einem Bereich von -2.50 V bis 1.50 V aufgenommen und zeichnet sich durch vier Signale (1-4) aus.

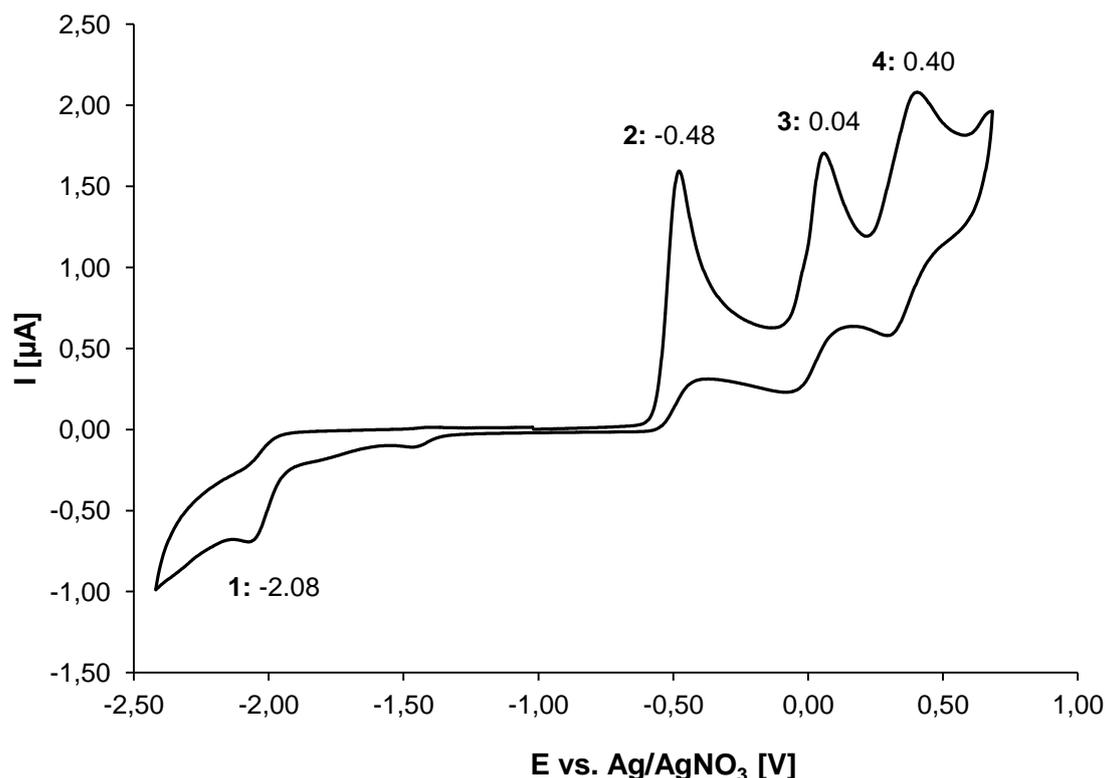


**Abb. 54:** Cyclovoltammogramm von *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) in abs. MeCN bei RT.

Die vermeintlich irreversible Oxidationswelle **2** ( $E_{\text{Ox},2} = -0.41$  V;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.2$ ) lässt sich analog zu **K1** der ligandbasierten Einelektronen-Oxidation des Thiolats zum Thiylradikal zuordnen.<sup>[117]</sup> Aufgrund der Weiterreaktion des Thiylradikals zum Disulfid wird kein Reduktionspeak bei **2** beobachtet. Das irreversible Ereignis **3** ( $E_{\text{Ox},4} = 0.13$  V und  $E_{\text{Red},4} = 0.01$  V;  $E_{1/2} = 0.06$  V;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.4$ ) ist unbekannter Natur. Das nachfolgenden quasireversiblen Oxidationsereignis **4** ( $E_{\text{Ox},5} = 0.50$  V und  $E_{\text{Red},5} = 0.36$  V;  $E_{1/2} = 0.07$  V;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.7$ ) hingegen drückt unter Berücksichtigung vergleichbarer Verbindungen die Oxidation von Ni(II) zu Ni(III) aus. Die irreversible Reduktionswelle **1** bei  $E_{\text{Red},2} = -2.01$  V wird der Reduktion des Übergangsmetalls von Ni(II) nach Ni(I) zugeordnet.<sup>[118,119]</sup>

3.4.3  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**)

Ausgehend von einer 1 mmolaren Lösung des zweikernigen Komplexes  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (**K5**) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $c_{\text{Leitsalz}} = 0.1 \text{ mol/L}$ ) wurde ein Cyclovoltogramm bei Raumtemperatur mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $100 \text{ mV/s}$  aufgenommen (siehe **Abb. 55**). Das auf das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) normierte Cyclovoltogramm erstreckt sich über einen Bereich  $-2.50 \text{ V}$  bis  $1.00 \text{ V}$  und erfasst darin vier verschiedene Signale (**1-4**).

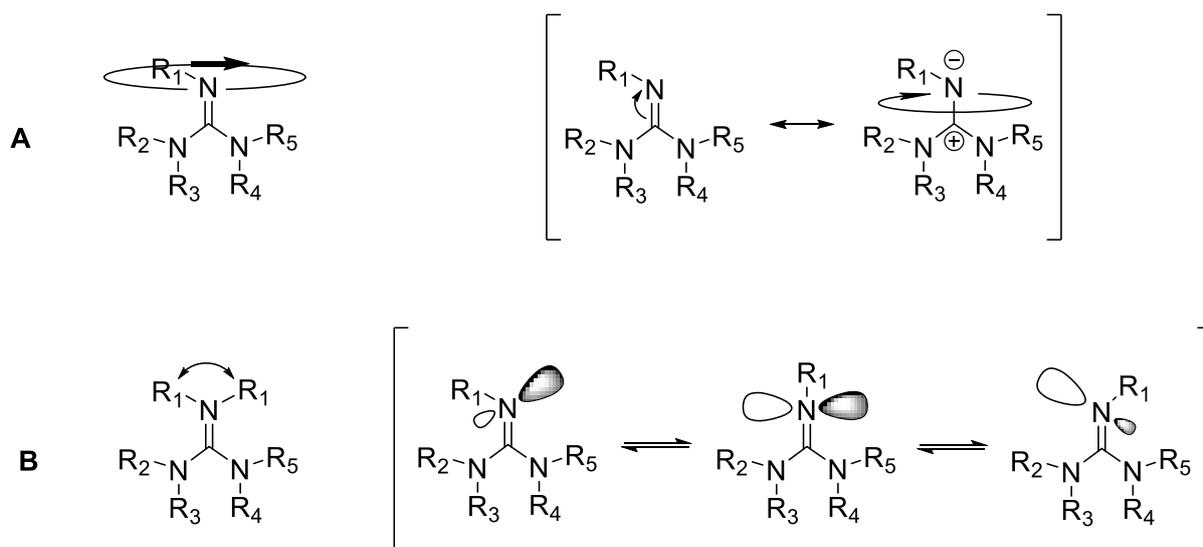


**Abb. 55:** Cyclovoltogramm von  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K5**) in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT.

Das vermeintlich irreversible Signal **2** ( $E_{\text{Ox},2} = -0.48 \text{ V}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.3$ ) geht auf die Oxidation des Liganden vom Thiolat zu einem Thiylradikal zurück.<sup>[117]</sup> Ein zu **2** gehörender Reduktionspeak entfällt, da das gebildete Thiylradikal direkt zum Disulfid weiterreagiert. Die irreversible Oxidationswelle **3** ( $E_{\text{Ox},4} = 0.04 \text{ V}$  und  $E_{\text{Red},4} = -0.06 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = 0.05 \text{ V}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.4$ ) ist unbekannter Herkunft. Die quasireversible Oxidationswelle **4** ( $E_{\text{Ox},5} = 0.40$  und  $E_{\text{Red},5} = 0.29 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = 0.06 \text{ V}$ ;  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} = 0.7$ ) wird der Oxidation des Übergangsmetall von  $\text{Ni(II)}$  zu  $\text{Ni(III)}$  zugeschrieben, wie sie bereits bei den einkernigen  $\text{Ni}$ -Komplexen **K1** und **K2** diskutiert wurde. Im negativen Potentialbereich wird darüber hinaus ein reduktives Ereignis erfasst. Es handelt sich dabei unter Berücksichtigung vergleichbarer Verbindungen um die metallzentrierte Reduktion von  $\text{Ni(II)}$  zu  $\text{Ni(I)}$  (**1**:  $E_{\text{Red},1} = -2.08 \text{ V}$ ).<sup>[118,119]</sup>

## 3.5 NMR-Messungen

NMR-Messungen liefern neben ihrem Beitrag zur strukturellen Aufklärung von Molekülen Hinweise zu der Dynamik innerhalb der untersuchten Verbindung. Durch temperaturvariable Messungen können diese dynamischen Prozesse beschleunigt oder verlangsamt werden. Als Beispiel sei an dieser Stelle das Verhalten von Guanidin-Gruppen genannt. Bei peralkylierten Guanidinen wird eine intramolekulare *syn/anti*-Isomerisierung beobachtet. Sie kann durch eine Rotation um die  $N_{\text{Imin}}-C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung oder durch eine Inversion am  $N_{\text{Imin}}$ -Atom erfolgen (siehe **Abb. 56**).<sup>[120]</sup>



**Abb. 56:** *Syn/anti*-Isomerisierung an Guanidin-Gruppen durch Rotation (A) und Inversion (B).<sup>[120]</sup>

Die Rotation um die oben genannte Doppelbindung wird durch eine Polarisierung dieser Bindung hervorgerufen, sodass sich der Substituent  $R_1$  auf einer Kreisbahn um die Bindungsachse befindet. In diesem Fall bleibt die Hybridisierung des Imin-Stickstoffes unverändert, anders als bei der angesprochenen Inversion. Während der Inversion geht die  $N_{\text{Imin}}-R_1$ -Bindung von der *syn*-Stellung in eine Position über, in der sie mit der  $N_{\text{Imin}}-C_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung in einer Ebene liegt. In diesem Übergangszustand besitzt das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoffes reinen p-Orbital-Charakter. Es ist zu einer Umhybridisierung von  $sp^2$  zu  $sp$  gekommen. Geht die  $N_{\text{Imin}}-R_1$ -Bindung schließlich in die *anti*-Stellung über, so liegt wieder eine  $sp^2$ -Hybridisierung vor. KESSLER und LEIBFRITZ konnten diese Isomerisierungsprozesse erstmals 1970 mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachweisen.<sup>[120]</sup> Während ihrer Forschung konnten sie eine Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der Isomerisierung und der Art der Substituenten  $R_1$  bis  $R_5$  zeigen. Ihnen zufolge wird die Geschwindigkeit durch elektronenziehende Reste  $R_1$  am  $N_{\text{Imin}}$ -Atom und elektronenschiebenden Resten  $R_2$  bis  $R_5$  an den  $N_{\text{Amin}}$ -Atomen erhöht. Ist jedoch ein elektronenschiebender Alkylrest am  $N_{\text{Imin}}$ -Atom vorhanden, werden bereits bei

### 3 Übergangsmetallkomplexe

---

Raumtemperatur zwei differenzierte Signale für die Methyl-Gruppen ( $R_2$  bis  $R_5 = \text{Me}$ ) beobachtet. Es ist zu einer Verlangsamung der Isomerisierungsgeschwindigkeit gekommen. Aryl-Gruppen, die weniger elektronenschiebend wirken, und Acetyl-Gruppen, die einen elektronenziehenden Charakter besitzen, lassen im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur hingegen nur ein Signal für die Methyl-Gruppen  $R_2$  bis  $R_5$  erkennen. Die Isomerisierungsprozesse laufen aufgrund der Konjugation mit den aromatischen Systemen sehr schnell ab. Neben der Auswahl der Substituenten kann die Geschwindigkeit der Isomerisierungsprozesse über die Temperatur beeinflusst werden. Bei niedrigen Temperaturen können „Aufspaltungen“ von Peaks auf der NMR-Zeitskala untersucht werden.<sup>[120]</sup> Darüber hinaus ist neben den bisher genannten Isomerisierungsprozessen eine Rotation um die  $\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Bindung möglich, doch selbst bei sehr tiefen Temperaturen ist die Geschwindigkeit dieser Rotation auf der NMR-Zeitskala meistens zu schnell, als dass individuelle Signale für jede einzelne Methyl-Gruppe sichtbar werden würden.<sup>[78]</sup> Eine ausführliche Diskussion bezüglich der *syn/anti*-Isomerisierung von Guanidin-Gruppen ist in bereits erschienener Literatur zu finden.<sup>[72d,78,79,93b,120,121]</sup>

Aus temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen können mittels Line-Shape-Analyse basierend auf der Software *Topspin 2.1* kinetische Daten in Form von Geschwindigkeitskonstanten  $k$  [ $\text{s}^{-1}$ ] ermittelt werden. Ausgehend von der Eyring-Gleichung (siehe **Gl. 9**) kann daraus die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] von z. B. der *syn/anti*-Isomerisierung von Guanidin-Gruppen bestimmt werden. Bei den restlichen Variablen der Gleichung handelt es sich um die Boltzmann-Konstante  $k_B$  [ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ], die Temperatur  $T$  [K], bei der die NMR-Messung durchgeführt wird, das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  [J·s] und die universelle Gaskonstante  $R$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ]. Im sogenannten Eyring-Plot werden  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  aufgetragen, sodass die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  aus der Steigung des Graphen entnommen werden kann (siehe **Gl. 10**).

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Gl. 9}$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta G^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad \text{Gl. 10}$$

Neben diesen kinetischen Betrachtungen ist es mit Hilfe der Karplus-Beziehung (vgl **Gl. 11**) möglich einen Zusammenhang zwischen der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante  $J$  zweier Protonen und dem Diederwinkel  $\phi$  dieser vicinalen Protonen herzustellen. Die Parameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind empirischer Natur und berücksichtigen das Substitutionsmuster sowie die funktionellen Gruppen der Substituenten. HAASNOOT, DE LEEUW und ALTONA haben diese Beziehung unter

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Berücksichtigung der Elektronegativität der Atome erweitert (vgl. **Gl. 12**).  $P_1$  bis  $P_6$  stellen empirisch ermittelte Parameter dar, während  $\xi$  als Teil eines Korrekturtermes die Werte +1 und -1 annehmen kann. Die Elektronegativität bezogen auf Wasserstoff wird durch  $\Delta\chi_i = \Delta\chi_{\text{Subst}} - \Delta\chi_{\text{H}}$  ausgedrückt.<sup>[122a]</sup>

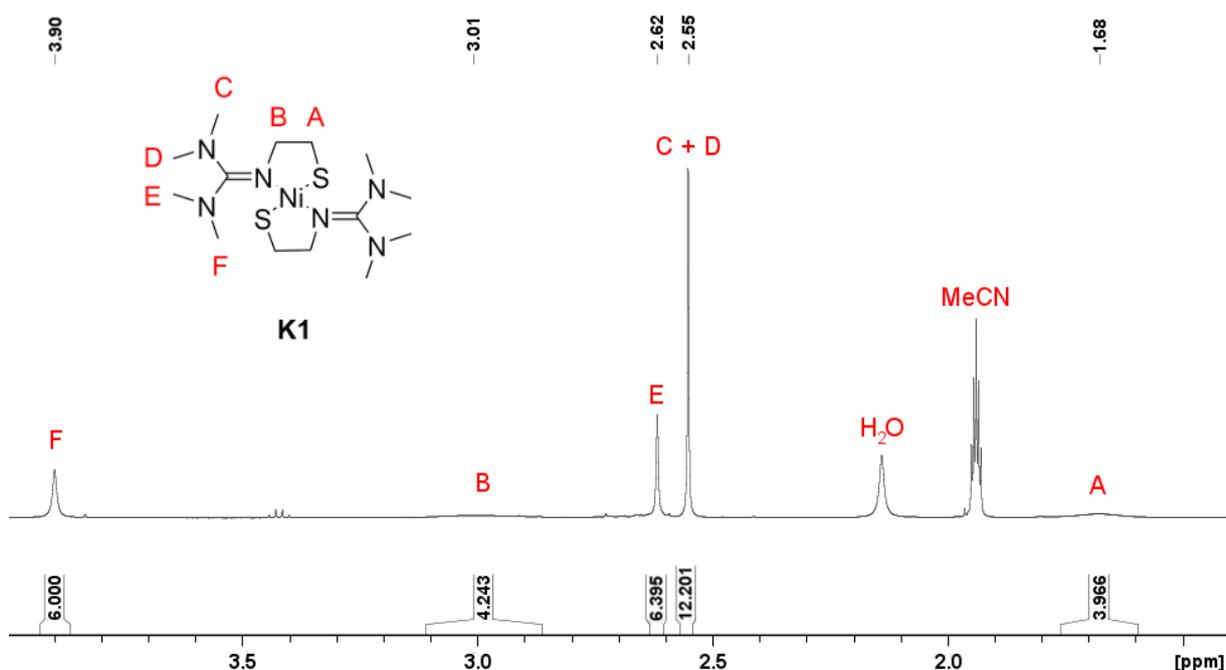
$$J = A + B\cos(\phi) + C\cos^2(\phi) \quad \text{Gl. 11}$$

$$J = P_1\cos^2(\phi) + P_2\cos(\phi) + P_3 + \Sigma\Delta\chi_i\{P_4 + P_5\cos^2(\xi \cdot \phi + P_6 \cdot |\Delta\chi_i|)\} \quad \text{Gl. 12}$$

Durch die Verwendung von **Gl. 12**, den  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die bei 233 K aufgenommen wurden, und den aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelten Werte der Diederwinkel kann ein Vergleich zwischen der räumlichen Anordnung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Kristall und in Lösung hergestellt werden.

#### 3.5.1 *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**)

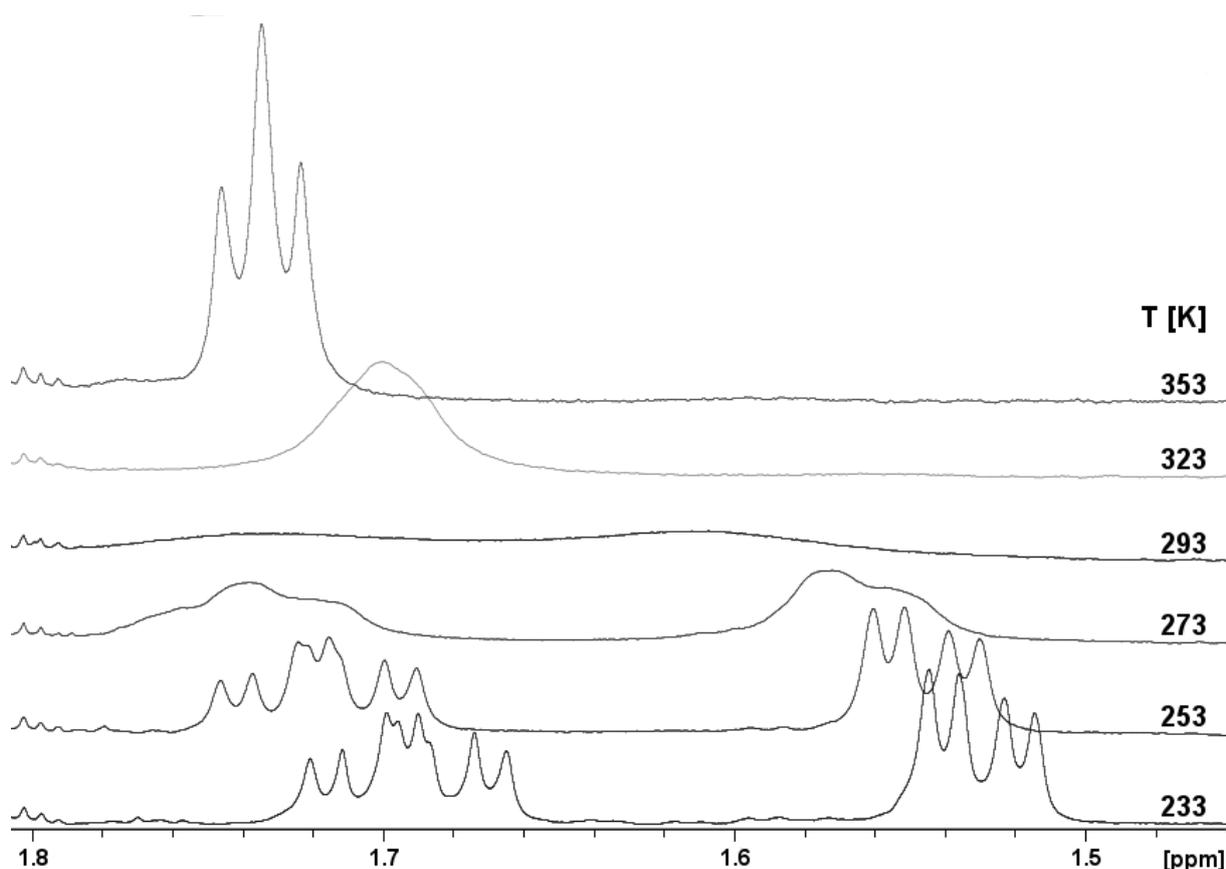
Von dem Komplex *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) werden in einem Temperaturbereich von 233 K bis 353 K  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Die Standard-Messtemperatur beträgt 303 K. Bei dieser Temperatur sind in dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fünf Peaks im Bereich von 1.4 - 4.0 ppm zu beobachten (siehe **Abb. 57**)



**Abb. 57:**  $^1\text{H-NMR}$  von **K1** bei 303 K im Bereich von 1.4 ppm bis 4.0 ppm.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Der breite und intensitätsschwache Peak bei 1.68 ppm wird der CH<sub>2</sub>-Gruppe „A“ zugeordnet. Eine Integration der Peakfläche ergibt wie zu erwarten vier Protonen. Diese Anzahl deckt sich mit den Protonen für die beiden identischen CH<sub>2</sub>-Gruppen in dem inversionssymmetrischen Komplex. Die Breite dieses augenscheinlichen Singulett kann auf den Umstand zurückgeführt werden, dass der Spin der entsprechenden Protonen relativ schnell im Vergleich zu den anderen Protonen auf der NMR-Zeitskala relaxiert. Es zeigt sich jedoch abhängig von der Temperatur eine klarere Definition des Peaks. Im Bereich hoher Temperaturen (> 303 K) verläuft der Austausch der geminalen CH<sub>2</sub>-Protonen so schnell, dass sie auf der NMR-Zeitskala als chemisch äquivalent angesehen werden und damit über eine einzige charakteristische chemische Verschiebung  $\delta$  und ebenso charakteristisches Kopplungsmuster verfügen. Bei niedrigen Temperaturen (< 303 K) hingegen wandern die Signale der geminalen Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe auseinander. Durch die niedrigen Temperaturen wird die Geschwindigkeit des Austausches verlangsamt, bis eine distinktive räumliche Anordnung der Protonen erreicht wird, die auf der NMR-Zeitskala in chemisch inäquivalente Protonen mündet. Das bedeutet, dass beide geminalen Protonen dieser CH<sub>2</sub>-Gruppe über eine individuelle chemische Verschiebung  $\delta$  und ein eigenes Kopplungsmuster verfügen. Damit ist der breite Singulett-Peak bei 303 K sozusagen ein „Zwischenstadium“ dieser beiden Formen (vgl **Abb. 58**).



**Abb. 58:** <sup>1</sup>H-NMR des Signals „A“ von **K1** bei verschiedenen Temperaturen T [K].

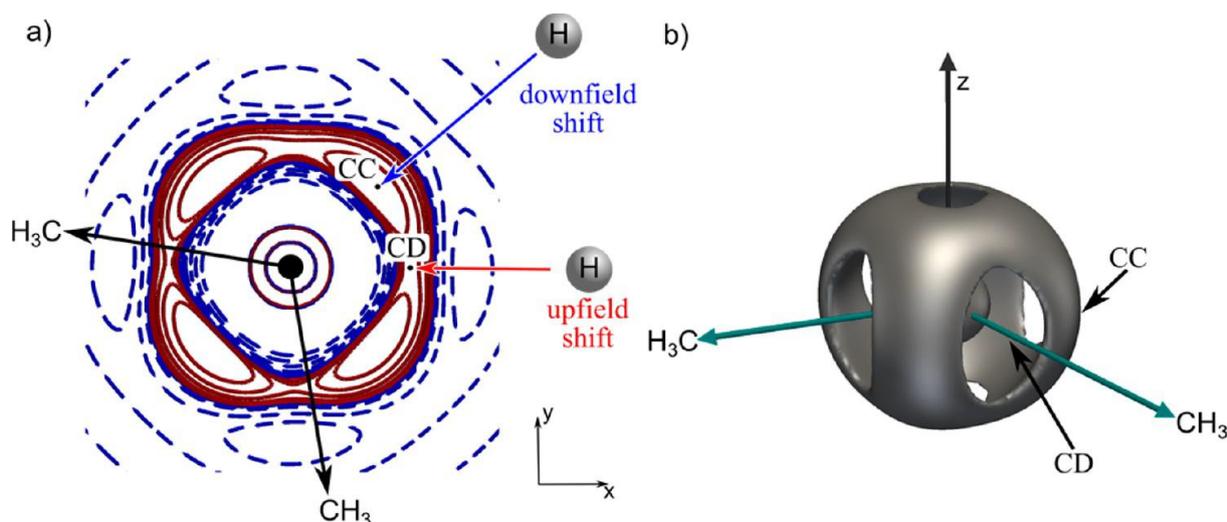
### 3 Übergangsmetallkomplexe

---

Eine ausführliche Diskussion des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **K1** bei 233 K erfolgt weiter unten. Für die zu „A“ benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe „B“ bei 3.00 ppm gelten dieselben Beobachtungen. Dass ihre Protonen jedoch im Vergleich zu „A“ zu tieferem Feld verschoben sind, liegt an der direkten Nachbarschaft zu dem elektronenziehenden Imin-Stickstoff der Guanidin-Gruppe, wodurch die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe „B“ entschirmt werden. Die Protonen der vier Dimethylamino-Gruppen („C“, „D“, „E“ und „F“) der Guanidin-Einheit zeichnen sich allesamt bei 303 K durch drei scharf definierte Singulets bei 2.55 ppm, 2.62 ppm und 3.90 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1:1 aus. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von KESSLER und LEIBFRITZ, die eine Aufspaltung der Methyl-Protonen-Peaks im  $^1\text{H}$ -NMR feststellten, wenn sich am  $\text{N}_{\text{imin}}$  der Guanidin-Gruppe ein Alkylrest befindet.<sup>[120]</sup> Dies wird in **K1** durch einen Ethyl-Spacer realisiert. Die chemische Verschiebung von ca. 2.60 ppm ist für Methyl-Protonen von Guanidin-Einheiten üblich und wird durch den Elektronenzug der benachbarten Stickstoff-Atome hervorgerufen.<sup>[78]</sup> Die Verschiebung der Methyl-Protonen „F“ zu weit tieferem Feld (3.90 ppm) geht auf die Entschirmung dieser Protonen durch den magnetischen Anisotropiekegel des  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentralatoms zurück. In dem diamagnetischen  $\text{Ni}^{2+}$ -Atom wird durch das äußere Magnetfeld des NMR-Spektrometers ein inneres Magnetfeld induziert. Der so erzeugte Anisotropiekegel enthält Bereiche mit starker Abschirmung und starker Entschirmung. Demzufolge liegen die Protonen von „F“ innerhalb eines Bereiches starker Entschirmung. Sie sind im kristallinen Komplex zwischen 2.800 und 3.097 Å in annähernd axialer Richtung von dem zentralen  $\text{Ni}^{2+}$ -Atom entfernt. Die Signalverteilung und das Intensitätsverhältnis der Methyl-Protonen „C-F“ lässt sich zudem so deuten, dass die  $\text{CH}_3$ -Gruppen „C“ und „D“ bei 303 K so schnell auf der NMR-Zeitskala um ihre  $\text{C-N}_{\text{amin}}$ -Einfachbindung rotieren, dass sie chemisch äquivalent sind (vgl. **Abb. 57**). Ihre Koaleszenztemperatur  $T_c$  beträgt ca. 268 K. Für die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen „E“ und „F“ ergibt sich bei 303 K jedoch ein anderes Bild. Ihre Signale weisen über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (233K bis 353 K) keinerlei Koaleszenz auf. Unter Berücksichtigung der Molekülstruktur handelt es sich bei „E“ und „F“ um die Methyl-Protonen des Dimethylamino-Zweiges der Guanidin-Einheit in *anti*-Stellung (vgl. **Abb. 61**). Das weniger stark entschirmte „E“ zeigt von  $\text{Ni}^{2+}$ -Atom weg, während „F“ zu ihm hinzeigt und den Einfluss des Anisotropiekegels besonders stark zu spüren bekommt. W. SCHERER et al. haben anhand theoretischer Berechnungen einen Zusammenhang zwischen der Elektronendichteverteilung und der chemischen Verschiebung agostischer Wasserstoffatome in planaren  $d^8$ -Übergangsmetallkomplexen hergestellt.<sup>[122b]</sup> Demnach werden Protonen, die sich innerhalb einer Zone mit Ladungskonzentration (CC: charge concentration) aufhalten zu tiefem Feld verschoben. **Abb. 59** zeigt eine Konturkarte des negativen Laplace-Operators  $L(r) = -\nabla^2\rho(r)$  des planaren  $d^8$ -Ni-Komplex  $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2]$  in der C,Ni,C-Ebene und die Auswirkung auf die chemische Verschiebung für ein sich annäherndes Wasserstoff-Atom. Der negative

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Laplace-Operator bildet laut W. SCHERER und Mitarbeiter die Elektronendichteverteilung in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen ab. Damit lässt sich ableiten, dass sich die Protonen von „F“ in einem Bereich der vom  $\text{Ni}^{2+}$  ausgehenden Ladungskonzentration befinden und daher zu tieferem Feld verschoben werden. Als Maß für die Stärke der agostischen M---H-C-Wechselwirkung ( $\text{Ni1---H5c} = 2.800$ ,  $\text{Ni1---H5a} = 3.097 \text{ \AA}$ ) definieren W. SCHERER et al. den Winkel  $\theta$  zwischen der molekularen Ebene (**K1**:  $\text{NiN}_2\text{S}_2$ -Ebene) und dem M-H-Abstand, wobei große Winkel für eine schwache Wechselwirkung stehen.<sup>[122b]</sup>



**Abb. 59:** a) typische  $L(r)$ -Konturkarte eines  $d^8$  Ni-Komplexes ( $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2]$ ) in der molekularen C,Ni,C-Ebene. Schwarze Pfeile zeigen auf die Methyl-Liganden, während rote und blaue Pfeile auf Bereiche lokaler Ladungsverringering (CD: charge depletion) bzw. lokaler Ladungskonzentration (CC: charge concentration) innerhalb der Valenzschale des Metalls zeigen. b) entsprechende  $L(r)$  Isowert-Hüllkarte mit  $L(r) = 1012 \text{ e \AA}^{-5}$ .<sup>[122b]</sup>

In **K1** betragen die Winkel  $\theta_1 = 59.81$  ( $\text{NiN}_2\text{S}_2 \nlessgtr \text{Ni---H5c}$ ) und  $\theta_2 = 60.05^\circ$  ( $\text{NiN}_2\text{S}_2 \nlessgtr \text{Ni---H5a}$ ). Das fehlende Koaleszenzverhalten der Methyl-Protonen „E“ und „F“ wird daher zum einen auf den Platzmangel für eine Rotation um die zugehörige C- $\text{N}_{\text{Amin}}$ -Einfachbindung zum anderen der agostischen Wechselwirkung zwischen den Methyl-Protonen „F“ und dem  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentralatom zugeschrieben. Aus diesen Gründen ist eine Rotation um die C- $\text{N}_{\text{Imin}}$ -Doppelbindung und damit eine *syn/anti*-Isomerisierung der Methyl-Gruppen der Guanidin-Einheit und die Bestimmung ihrer Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  unmöglich. Das Verhalten der Protonen ohne Einfluss eines durch diamagnetisches  $\text{Ni}^{2+}$  hervorgerufenen inneren Magnetfeldes lässt sich anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Liganden **P1** erkennen (siehe **Abb. 60**). Die Protonen der Dimethylamino-Gruppen werden bei 303 K durch die beiden Singulett-Peaks bei 2.53 ppm und 2.62 ppm abgebildet. Durch Integration der Peak-Flächen lassen sich ihnen jeweils zwölf Protonen zuordnen. Die zwei benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen „A“ und „B“ des Liganden liegen bei 2.72 ppm und 3.28 ppm. Sie weisen ein Triplett-

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Kopplungsmuster mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 6.8 Hz auf, während die Integration ihnen jeweils vier Protonen zuordnet. Je tiefer die Messtemperatur des Komplexes **K1** gewählt wird, desto distinktiver werden die Signale seiner Protonen aufgrund der Verlangsamung der Dynamik innerhalb des Moleküls.

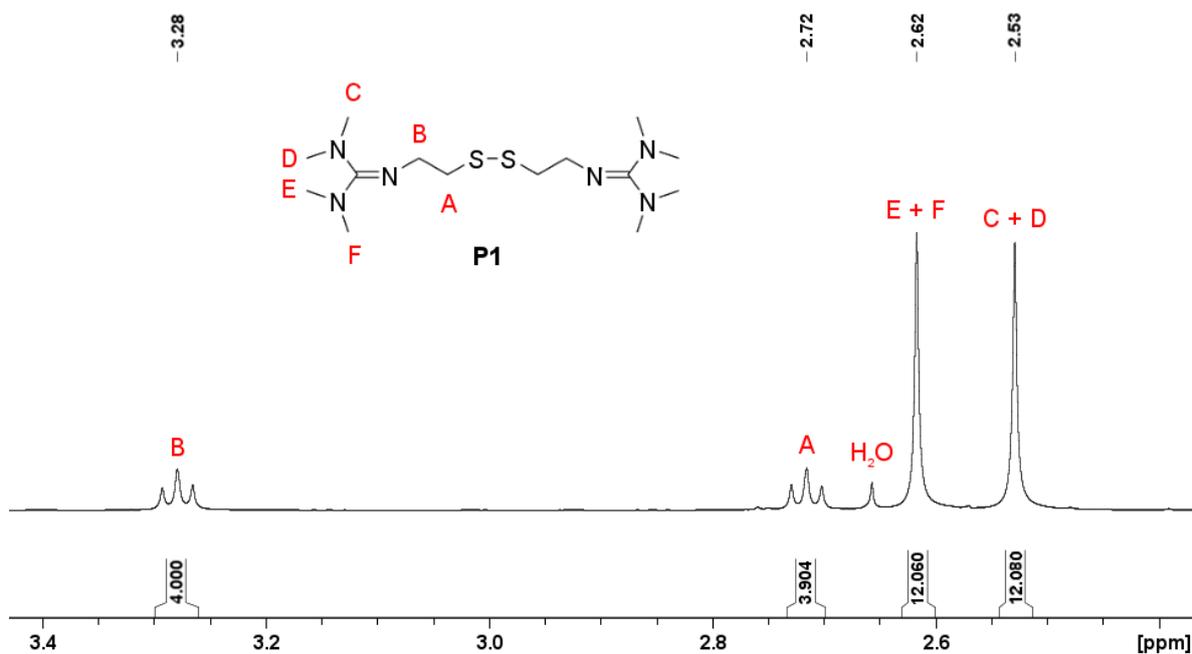


Abb. 60:  $^1\text{H-NMR}$  von **P1** bei 303 K im Bereich von 2.4 ppm bis 3.4 ppm.

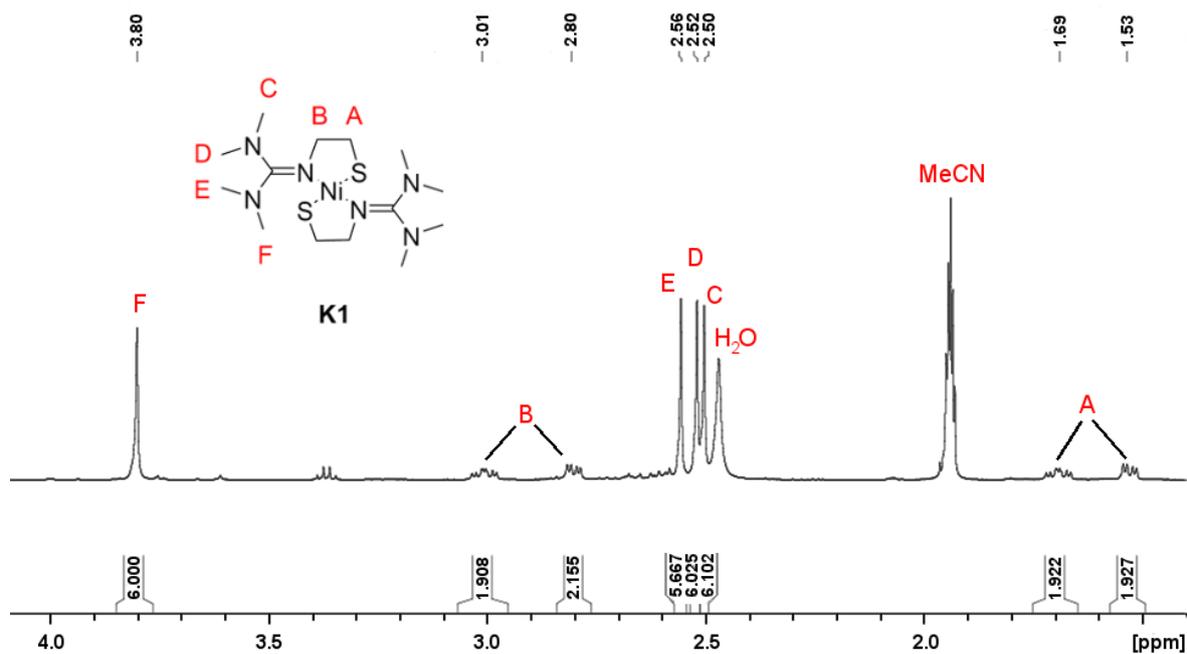


Abb. 61:  $^1\text{H-NMR}$  von **K1** bei 233 K im Bereich von 1.4 ppm bis 4.0 ppm.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Die bei 303 K anfänglichen fünf Signale von **K1** haben sich bei 233 K zu acht Signale aufgespalten (vgl. **Abb. 61**). Die Protonen der breiten CH<sub>2</sub>-Gruppe „A“ trennen sich zu zwei individuellen Signalen bei 1.53 ppm (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H) und 1.69 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H) auf. Für die breite CH<sub>2</sub>-Gruppe „B“ ergibt sich dasselbe Bild in Form von Kopplungsmuster und -konstanten. Der Peak bei 3.00 ppm spaltet bei 233 K zu 2.80 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H) ppm und 3.01 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H) auf. Die Protonen der CH<sub>3</sub>-Gruppen „C“ und „D“ besitzen bei dieser Temperatur individuelle Singulett-Peaks bei 2.50 ppm und 2.52 ppm, da die Rotationsgeschwindigkeit um ihre C-N<sub>Amin</sub>-Einfachbindung bei dieser Temperatur so gering ist, dass sie auf der Zeitskala der NMR-Messung als differenzierbare Signale aufgezeichnet werden können. Die Singulett-Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen „E“ und „F“ sind bereits bei 303 K voneinander unterscheidbar und zeigen bei 233 K, wie das gesamte Spektrum, nur einen geringen Shift zu höherem Feld (2.56 ppm und 3.80 ppm). Dieser allgemeine Shift geht auf die veränderte Viskosität des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur zurück. **Tab. 10** fasst die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **P1** (303 K), **K1** (303 K) und **K1** (233 K) zusammen.

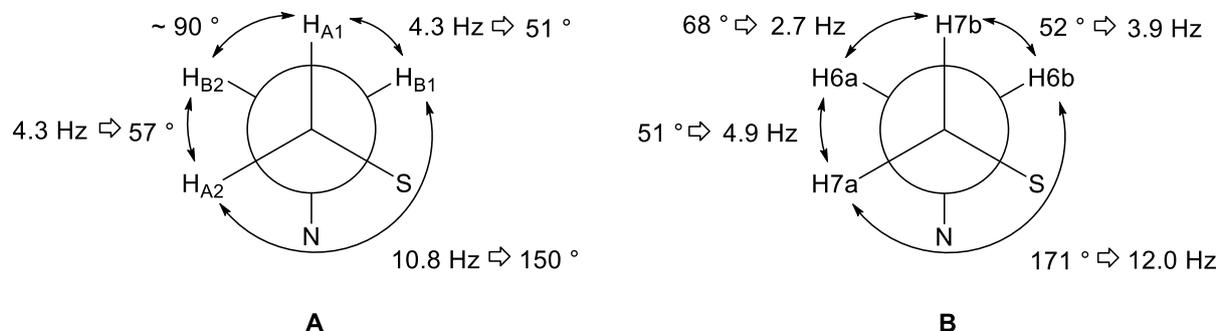
**Tab. 10:** Zusammenfassung der  $\delta$  der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **P1** und **K1**.

Peak	$\delta$ <b>P1</b> (303 K) [ppm]	$\delta$ <b>K1</b> (303 K) [ppm]	$\delta$ <b>K1</b> (233 K) [ppm]
A	2.72	1.68	1.53 und 1.69
B	3.28	3.01	2.80 und 3.01
C	2.53	2.55	2.50
D	2.53	2.55	2.52
E	2.62	2.62	2.56
F	2.62	3.90	3.80

Aus dem bei 233 K aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR werden die <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstante der CH<sub>2</sub>-Protonen ermittelt. Diese Werte werden herangezogen, um mit der erweiterten Karplus-Beziehung nach HAASNOOT, DE LEEUW und ALTONA (vgl. **Gl. 12**)<sup>[122a]</sup> die Diederwinkel  $\phi$  der miteinander und untereinander koppelnden Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen „A“ und „B“ zu bestimmen. Ihre Kopplungen erzeugen ein komplexes Kopplungsmuster in Form von Doppeldoublets (dd) und einem Doppeldoppeldoublett (ddd). Die Form des Doppeldoublets ergibt sich aus einer geminalen <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>- und einer vicinalen <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung. Im Fall des ddd ist eine zusätzliche <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung zu beobachten. Theoretisch sind zwei Doppeldoppeldoublets zu erwarten, da zwei Protonen einer CH<sub>2</sub>-Gruppe mit zwei chemisch inäquivalenten Protonen der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe koppeln. Die scheinbar fehlende Kopplung zu dem zweiten, vicinalen Proton lässt sich anhand der erweiterten Karplus-Beziehung<sup>[122a]</sup> insofern erklären, dass zwischen diesen beiden Protonen ein Diederwinkel  $\phi$  von ca. 90 ° vorliegt.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Für solch einen Winkel geht die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungs-konstante gegen 0 Hz. In **Abb. 62** sind zwei Newman Projektionen von *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) dargestellt. Zum einen werden eine Projektion entlang der C<sub>A</sub>-C<sub>B</sub>-Achse des gelösten Komplexes (**Abb. 62, A**) und zum anderen eine Projektion entlang der C7-C6-Achse des kristallinen Komplexes (**Abb. 62, B**) gezeigt.



**Abb. 62:** Newman-Projektionen von **K1**. **A:** gelöste Verbindung, **B:** kristalliner Komplex.

Die C7-C6-Achse des kristallinen Komplexes entspricht dabei der C<sub>A</sub>-C<sub>B</sub>-Achse der gelösten Verbindung. Die Projektionen dienen zur Veranschaulichung der gemessenen bzw. berechneten  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten [Hz] und ihrer dazugehörigen gemessenen bzw. berechneten Diederwinkel  $\phi$  [°]. Nach den Berechnungen mit Hilfe der erweiterten Karplus-Beziehung<sup>[122a]</sup> stehen aufgrund ihrer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von jeweils 4.3 Hz H<sub>A1</sub> und H<sub>B1</sub> sowie H<sub>A2</sub> und H<sub>B2</sub> annähernd (+)-synklinal zueinander (51 ° und 57 ° vs. 60 °). Bei der (+)-synklinalen Stellung handelt es sich, neben der anti-periplanaren Orientierung (180 °), um eine energetisch günstige räumliche Ausrichtung der H-Atome. Die Protonen H<sub>A2</sub> und H<sub>B1</sub> weisen eine vicinale Kopplungskonstante von 10.8 Hz auf, die einem Diederwinkel  $\phi$  von 150 ° entspricht. Damit weisen diese H-Atome räumliche Orientierung auf, die zwischen einer energetisch ungünstigeren (+)-antiklinalen Stellung (120 °) und einer energetisch günstigen anti-periplanaren Stellung (180 °) liegt. Es lassen sich keine konkreten Aussagen über den Diederwinkel zwischen H<sub>A1</sub> und H<sub>B2</sub> ausgehend von dem <sup>1</sup>H-NMR und dem zweidimensionalen COSY-Spektrum machen. In ihnen werden zwischen diesen beiden H-Atomen keine Kopplungen beobachtet. Möglicherweise sind die Kopplungen so klein,  $^3J_{\text{HH}} \approx 0.0 - 1.0$  Hz, dass sie im Spektrum als solche nicht mehr ausgelöst werden. In diesem Fall beliefe sich nach der erweiterten Karplus-Beziehung der gesuchte Diederwinkel auf ca. 90 °. Die erweiterte Karplus-Beziehung kann nicht nur dazu genutzt werden, um experimentell ermittelten vicinalen Kopplungskonstanten den Diederwinkel der beteiligten Protonen zuzuordnen. Sie kann auch dazu genutzt werden, um aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, in Form von Diederwinkeln, Rückschlüsse auf die vicinalen Kopplungskonstanten benachbarter H-Atome in einer kristallinen Verbindung zuzulassen.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Die auf diese Weise beobachteten Diederwinkel legen für die Protonen H7b und H6a des kristallinen Komplexes **K1** eine vicinale Kopplungskonstante von 2.7 Hz ( $\phi = 68^\circ$ ) und für H7b und H6b von 3.9 Hz ( $\phi = 52^\circ$ ) nahe. Für die H-Atome H7a und H6a ergibt sich mit einem Diederwinkel von  $51^\circ$  eine  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 4.9 Hz und für H7a und H6b eine Kopplungskonstante von 12.0 Hz ( $\phi = 171^\circ$ ). Die experimentellen Diederwinkel und die daraus berechneten vicinalen Kopplungskonstanten sind sowohl in Lösung als auch in der kristallinen Verbindung für die Protonen der betrachteten CH<sub>2</sub>-Gruppen sehr ähnlich. Ihre Abweichungen liegen zwischen  $1^\circ$  und  $30^\circ$  bzw. 0.4 Hz und 2.7 Hz (vgl. **Tab. 11**).

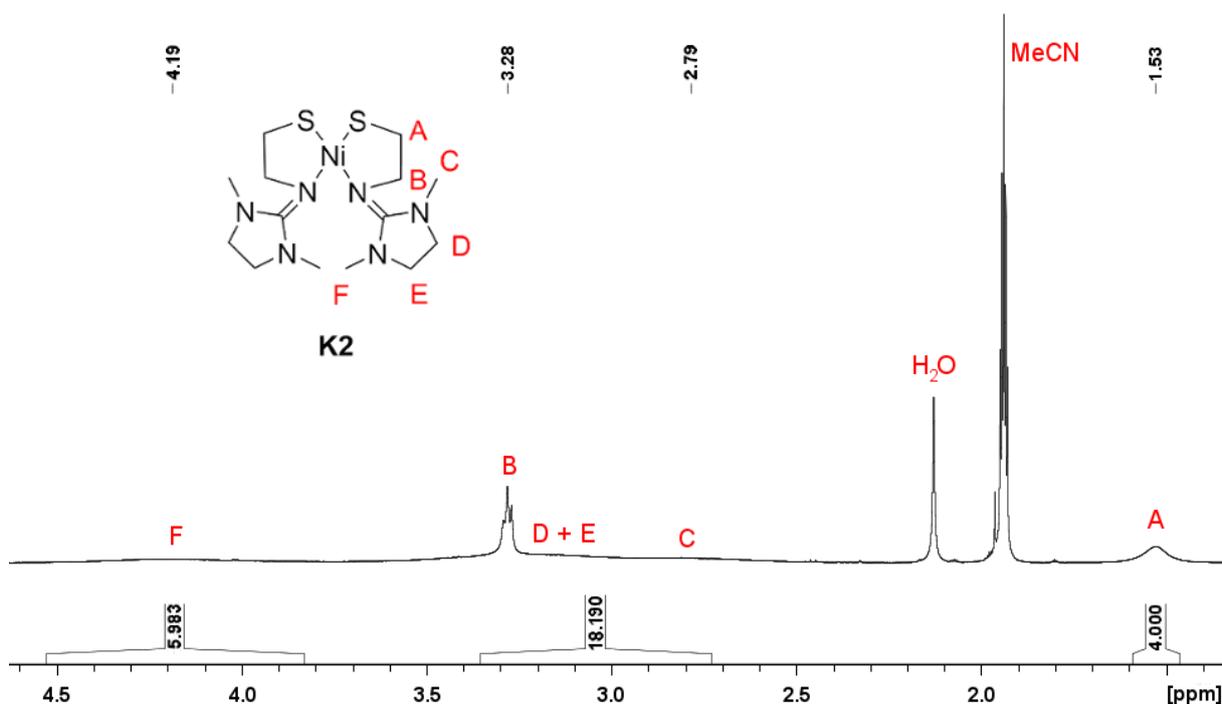
**Tab. 11:** Zusammenfassung der  $\phi$  und  $^3J_{\text{HH}}$  ausgewählter H-Atom-Paare von **K1**.

H-Atom-Paare		Diederwinkel $\phi$ [°]		$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	
gelöst	kristallin	gelöst	kristallin	gelöst	kristallin
H <sub>A2</sub> /H <sub>B2</sub>	H7a/H6a	57	51	4.3	4.9
H <sub>A1</sub> /H <sub>B1</sub>	H7b/H6b	51	52	4.3	3.9
H <sub>A1</sub> /H <sub>B2</sub>	H7b/H6a	≈ 90	68	≈ 1.0	2.7
H <sub>A2</sub> /H <sub>B1</sub>	H7a/H6b	150	171	10.8	12.0

Im Kristall sind die betrachteten H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen mit drei nahezu *gauche*-Stellungen, sowie einer annähernden *anti*-Orientierung energetisch günstig ausgerichtet. Beim Aufbau eines regelmäßigen, starren Kristallgitters spielen Packungseffekte und atomare Wechselwirkungen eine maßgebliche Rolle. Die Ausrichtung der H-Atome minimiert nicht nur die potentielle Energie der Moleküle an sich, sondern auch zwischen den Molekülen im Kristallgitter. In Lösung jedoch liegen die Moleküle des Komplexes weniger geordnet vor und sind anderen Gesetzmäßigkeiten in Form von Solvateffekten unterworfen wie z. B. Solvathüllen. Darüber hinaus können sie sich freier bewegen, da sie nicht auf festen Gitterplätzen sitzen. Dadurch kann eine restriktive Ausrichtung der H-Atome gelockert und die Abweichung von energetisch niedrigen Orientierungen begünstigt werden.

3.5.2 *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**)

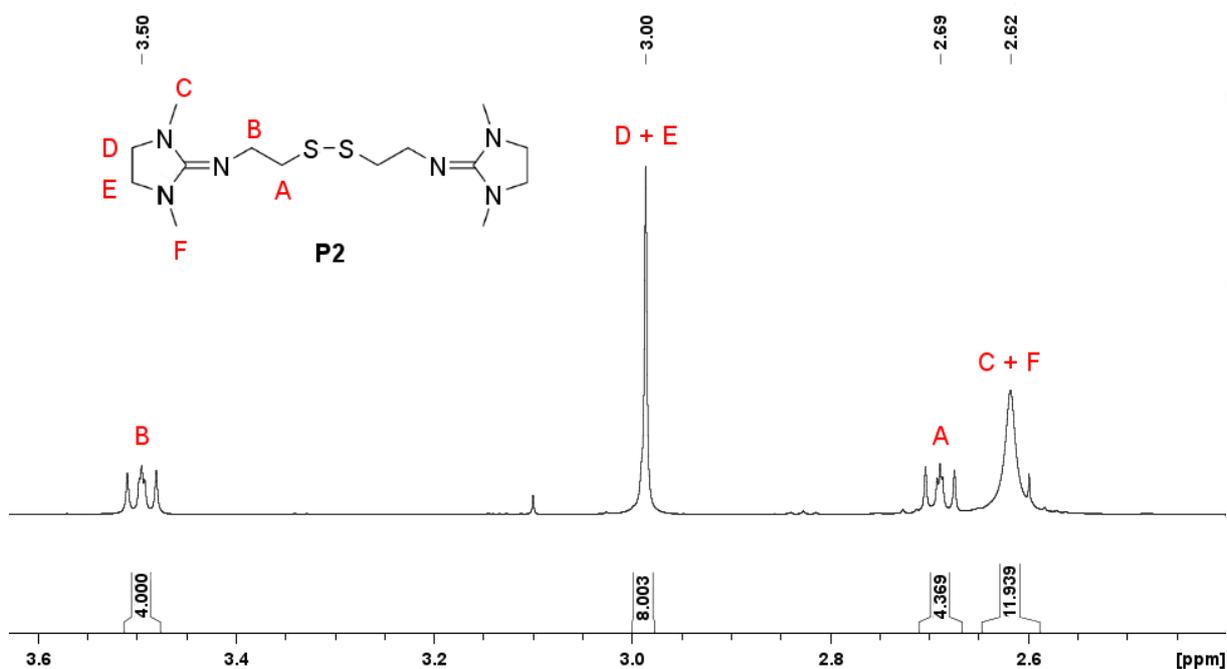
So wie von **K1** im vorherigen Kapitel werden von *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) in einem Temperaturbereich von 233 K bis 353 K <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen. Bei der Standardmesstemperatur von 303 K werden vier Peaks im Bereich von 1.5 ppm bis 4.5 ppm aufgezeichnet (siehe **Abb. 63**). Im Vergleich zu **K1** beherrschen, mit Ausnahme der CH<sub>2</sub>-Gruppe „B“, breite Peaks, die sich zudem teilweise gegenseitig überlagern, das Spektrum. Dies erschwert die Integration maßgeblich, weswegen zur Identifikation der Signale ein COSY herangezogen wird. Das breite Singulett bei 1.53 ppm wird mit vier Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe „A“ des Komplexes zugeordnet. Die CH<sub>3</sub>-Gruppe „C“ stellt sich mit ihren sechs Protonen durch das breite Singulett bei 2.79 ppm dar. Darauf folgt ein Multipllett von 3.00 ppm bis 3.50 ppm, unter dem sich die zwölf Protonen der drei CH<sub>2</sub>-Gruppen „B“, „D“ und „E“ verbergen. Zuletzt ist das breite Singulett der CH<sub>3</sub>-Gruppe „F“ mit sechs Protonen bei 4.23 ppm zu beobachten. Die allgemeine Breite der Peaks beruht auf der Dynamik der Protonen innerhalb des Moleküls. Ihre Orientierung im Raum kann bei 303 K auf der NMR-Zeitskala nicht schärfer aufgelöst werden. Erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen (233 K) oder deutlich höheren Temperaturen (353 K) sind die einzelnen Signale schärfer definiert.



**Abb. 63:** <sup>1</sup>H-NMR von **K2** bei 303 K im Bereich von 1.4 ppm bis 4.6 ppm.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Im Vergleich mit seinem Liganden (DMEG<sub>Et</sub>S)<sub>2</sub> (**P2**) zeigt sich, dass die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen „A“ und „B“ in **K2** zu höherem Feld verschoben sind. Sie erfahren, wie schon bei **K1** beobachtet, durch den Anisotropiekegel des diamagnetischen Ni<sup>2+</sup>-Zentral-atoms eine Abschirmung. Dahingegen werden die Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen „D“ und „E“ des Guanidin-Fünfringes durch den Anisotropiekegel entschirmt. Eine deutliche Entschirmung erfährt auch die CH<sub>3</sub>-Gruppe „F“ von 2.62 ppm (**P2**) auf 4.19 ppm (**K2**) (vgl. **Tab. 12** und **Abb. 64**).



**Abb. 64:** <sup>1</sup>H-NMR von **P2** bei 303 K im Bereich von 2.4 ppm bis 3.6 ppm.

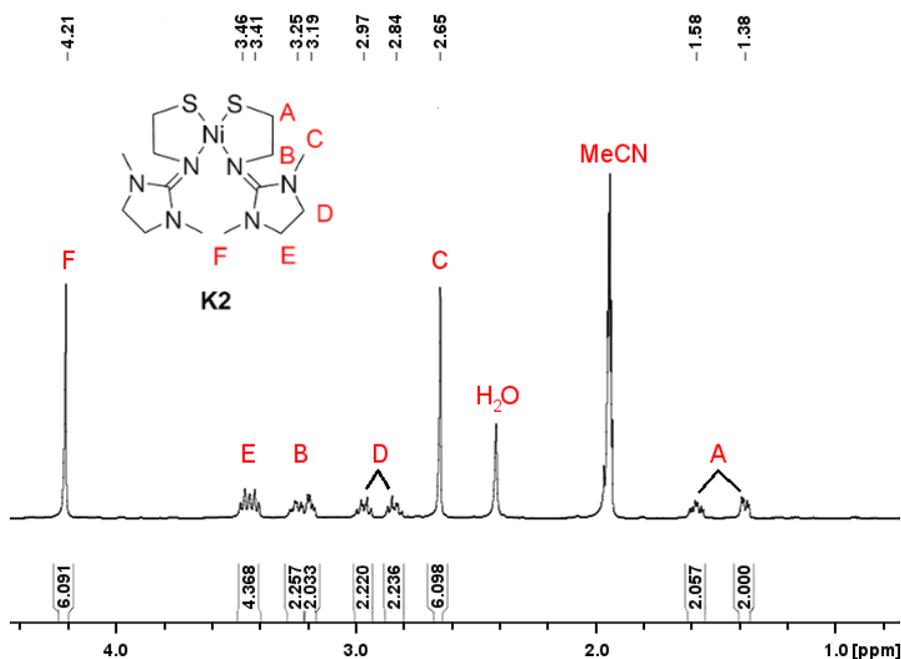
**Tab. 12:** Zusammenfassung der  $\delta$  der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **P2** und **K2**.

Peak	$\delta$ <b>P2</b> (303 K) [ppm]	$\delta$ <b>K2</b> (303 K) [ppm]	$\delta$ <b>K2</b> (233 K) [ppm]
A	2.69	1.53	1.38 und 1.58
B	3.50	3.28	3.19 und 3.25
C	2.62	2.79	2.65
D	3.00	3.00 - 3.50	2.84 und 2.97
E	3.00	3.00 - 3.50	3.41 und 3.46
F	2.62	4.19	4.21

Wird die Temperatur bei der NMR-Messung auf 233 K abgesenkt, so sinkt die Halbwertsbreite der bei 303 K beobachteten vier breiten Signale. Sie werden schärfer und spalten zum Teil auf (vgl. **Abb. 65**). Dabei wird die Dynamik innerhalb des Moleküls soweit verlangsamt, dass einige der geminalen Protonen von CH<sub>2</sub>-Gruppen chemisch inäquivalent werden. Sie zeichnen sich durch individuelle Peaks mit zum Teil komplexen Kopplungsmustern aus. Die chemische Verschiebung  $\delta$  der geminalen Protonen liegt manchmal

### 3 Übergangsmetallkomplexe

noch so nahe beieinander, dass sich ihre Signale überlagern und dadurch das Entschlüsseln deutlich erschweren. Darüber hinaus sind einzelne  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten nur sehr schwer auszumachen, da sie selbst bei 233 K gerade einmal ca. 1.0 Hz betragen.



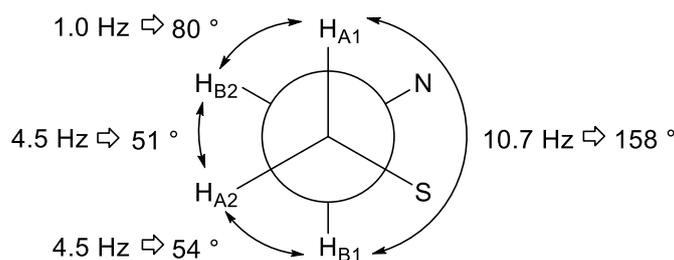
**Abb. 65:**  $^1\text{H-NMR}$  von **K2** bei 233 K im Bereich von 0.8 ppm bis 4.4 ppm.

Bestünde die Möglichkeit bei tieferen Temperaturen zu messen, durch einen Wechsel des Lösungsmittels, könnten sich die Signale der betroffenen Protonen möglicherweise noch weiter voneinander trennen, sodass ihre Kopplungen deutlicher hervortreten. Bei 233 K spaltet die  $\text{CH}_2$ -Gruppe „A“ zu zwei individuellen Peaks mit je zwei Protonen bei 1.38 ppm und 1.58 ppm auf. Der erste Peak ist ein Doppeldoppeldublett (ddd) mit folgenden Kopplungskonstanten:  $^2J_{\text{HH}} = 10.7$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz und  $^3J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz. Für den zweiten Peak, der das zweite H-Atom der geminalen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe „A“ darstellt, wird ebenfalls ein ddd-Kopplungsmuster beobachtet. Aus dem Kopplungsmuster werden die Konstanten zu  $^2J_{\text{HH}} = 12.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7$  Hz und  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz ermittelt. Für das breite Multiplett (3.00 ppm - 3.50 ppm) im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das bei 303 K aufgenommen wurde, finden sich bei 233 K sechs distinktive Signale der drei  $\text{CH}_2$ -Gruppen „B“, „D“ und „E“ (2.84 ppm, 2.97 ppm, 3.19 ppm, 3.25 ppm, 3.41 ppm und 3.46 ppm). Bei dem ersten Peak-Paar handelt es sich um die geminalen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe „D“ mit einem augenscheinlichen dt-Kopplungsmuster. Dies spricht für ein  $\text{AX}_2$ -Spinsystem, in dem die Protonen von „D“ mit denen von „E“ koppeln. Das erste Dublett entspricht der  $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 12.0 Hz zum geminalen Proton. Bei dem darauffolgenden Triplet handelt es sich um die

### 3 Übergangsmetallkomplexe

$^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 8.8 Hz mit den beiden vicinalen Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe „E“. Das zweite Peak-Paar (3.19 ppm und 3.25 ppm) lässt sich den vier Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe „B“ zuordnen. Erwartungsgemäß wird ein ddd-Kopplungsmuster mit den nachfolgenden Kopplungskonstanten beobachtet:  $^2J_{\text{HH}} = 10.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz}$  und  $^3J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$ . Das letzte der drei oben genannten Peak-Paare gehört zu der  $\text{CH}_2$ -Gruppe „E“, ein Teil des NN-Guanidin-Fünfringes. Das Kopplungsmuster geht auf ein Dublett von einem Dublett von einem Dublett (ddd) zurück. Aufgrund der sich überlagernden Signale ist die Erfassung der Kopplungskonstanten maßgeblich erschwert. Sie werden mit  $^2J_{\text{HH}} = 19.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$  und  $^3J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$  aufgeführt.

Mit Hilfe der erweiterten Karplus-Beziehung<sup>[122a]</sup> lassen die sich im  $^1\text{H-NMR}$  beobachten vicinalen  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten mit den Diederwinkeln  $\phi$  der beteiligten Protonen in Beziehung setzen. Auf diese Weise kann anhand einer Newman-Projektion ihre räumliche Orientierung veranschaulicht und mit den Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verglichen werden. **Abb. 66** zeigt eine Newman-Projektion entlang der  $\text{C}_\text{A}$ - $\text{C}_\text{B}$ -Achse des NS-Fünfringes innerhalb des gelösten Komplexes **K2**.

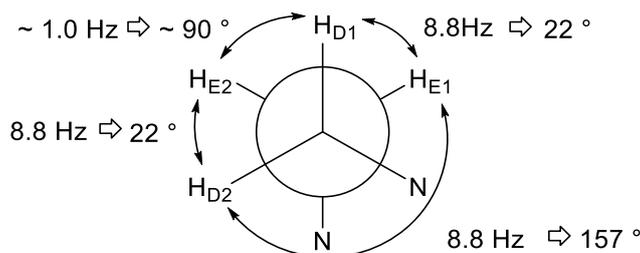


**Abb. 66:** Newman-Projektion der gelösten Verbindung **K2** entlang der  $\text{C}_\text{A}$ - $\text{C}_\text{B}$ -Achse.

Nach der erweiterten Karplus-Beziehung<sup>[122a]</sup> beträgt der Diederwinkel  $\phi$  zwischen  $\text{H}_{\text{A}1}$  und  $\text{H}_{\text{B}2}$  sowie zwischen  $\text{H}_{\text{A}2}$  und  $\text{H}_{\text{B}1}$  mit jeweils  $^3J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz}$   $51^\circ$  bzw.  $54^\circ$ . Das bedeutet, dass sie annähernd (+)-synklinal ( $60^\circ$ ) und damit energetisch günstig ausgerichtet sind. Für  $\text{H}_{\text{A}1}$  und  $\text{H}_{\text{B}1}$  ergibt sich mit  $^3J_{\text{HH}} = 10.7 \text{ Hz}$  ein Diederwinkel von  $158^\circ$ . Dieser Winkel liegt zwischen einer energetisch ungünstigen (+)-antiklinalen Stellung ( $120^\circ$ ) und einer energetisch günstigeren anti-periplanaren Orientierung ( $180^\circ$ ). Die vicinale Kopplung zwischen  $\text{H}_{\text{A}2}$  und  $\text{H}_{\text{B}2}$  ist im Gegensatz dazu mit  $^3J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$  sehr klein und entspricht einem Diederwinkel von  $80^\circ$  (siehe **Abb. 66**). Für die Protonen der benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen „D“ und „E“ ergibt sich ein anderes Bild. Ihre Newman-Projektion wird entlang der  $\text{C}_\text{D}$ - $\text{C}_\text{E}$ -Achse dargestellt (vgl. **Abb. 67**). Die vicinalen H-Atome  $\text{H}_{\text{D}1}$  und  $\text{H}_{\text{E}1}$  sowie  $\text{H}_{\text{D}2}$  und  $\text{H}_{\text{E}2}$  koppeln jeweils mit 8.8 Hz miteinander. Diese Kopplung entspricht einem Diederwinkel von jeweils  $12^\circ$  und ist damit relativ nah an der energetisch ungünstigen syn-periplanaren Orientierung ( $0^\circ$ ) gelegen. Zwischen  $\text{H}_{\text{D}2}$  und  $\text{H}_{\text{E}1}$  befindet sich mit einer  $^3J_{\text{HH}}$ -

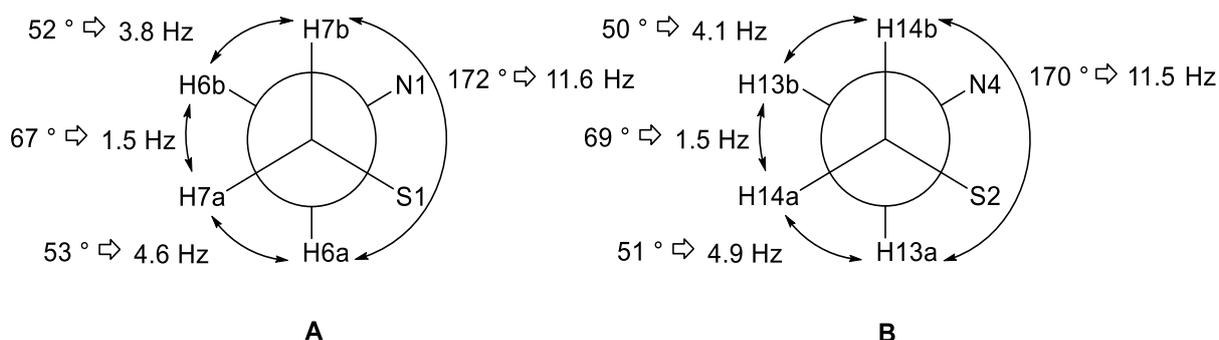
### 3 Übergangsmetallkomplexe

Kopplungskonstanten von 8.8 Hz ein Diederwinkel von  $157^\circ$ . Damit weisen diese H-Atome solch eine räumliche Orientierung auf, dass sie sich zwischen der energetisch ungünstigen (+)-antiklinalen Stellung ( $120^\circ$ ) und einer energetisch günstigen anti-periplanaren Ausrichtung ( $180^\circ$ ) befinden. Für  $H_{D1}$  und  $H_{E2}$  wird eine vicinale Kopplungskonstante von ca. 1.0 Hz angenommen. Sie tritt nur im Kopplungsmuster von „E“ erkennbar hervor und lässt sich allenfalls im Fall von „D“ erahnen. Der damit verbundene Diederwinkel wird mit ca.  $90^\circ$  angegeben.



**Abb. 67:** Newman-Projektion der gelösten Verbindung **K2** entlang der  $C_D-C_E$ -Achse.

Dem gegenüber stehen die aus den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **K2** gewonnenen Diederwinkel und die daraus berechneten vicinalen Kopplungskonstanten. Da der Komplex im kristallinen Zustand nicht zentrosymmetrisch ist, unterscheiden sich die Diederwinkel der beiden NS- und NN-Fünfringe mit Abweichungen von jeweils  $2^\circ$  bis  $3^\circ$  voneinander. In **Abb.68** sind Newman-Projektionen der beiden NS-Fünfringe entlang der  $C7-C6$ -Achse (**A**) bzw. der  $C14-C13$ -Achse (**B**) dargestellt.

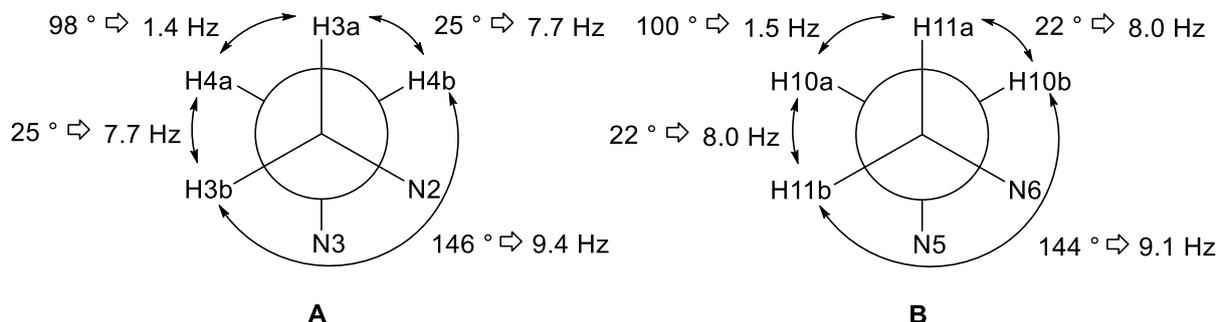


**Abb. 68:** Newman-Projektionen des kristallinen Komplexes **K2**. **A:** entlang der  $C7-C6$ -Achse, **B:** entlang der  $C14-C13$ -Achse.

Es ist zu beobachten dass die H-Atom-Paare  $H7b/H6b$ ,  $H7a/H6b$  und  $H7a/H6a$  sowie ihre Pendants im anderen NS-Fünfring über Diederwinkel nahe der energetisch günstigen (+)-synklinalen Stellung ( $60^\circ$ ) verfügen (vgl. **Tab. 13**). Die für sie berechneten  $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten variieren von 1.5 Hz bis 4.6 Hz. Für  $H7b$  und  $H6a$  wird zudem ein Diederwinkel von  $172^\circ$  beobachtet, der annähernd einer energetisch günstigen anti-periplanaren Orientierung ( $180^\circ$ ) entspricht und eine vicinale Kopplungskonstante von 11.6 Hz ergibt.

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Die Newman-Projektionen der beiden NN-Fünfringe innerhalb von **K2** sind in **Abb. 69** zu sehen.



**Abb. 69:** Newman-Projektionen des kristallinen Komplexes **K2**. **A:** entlang der C3-C4-Achse, **B:** entlang der C11-C10-Achse.

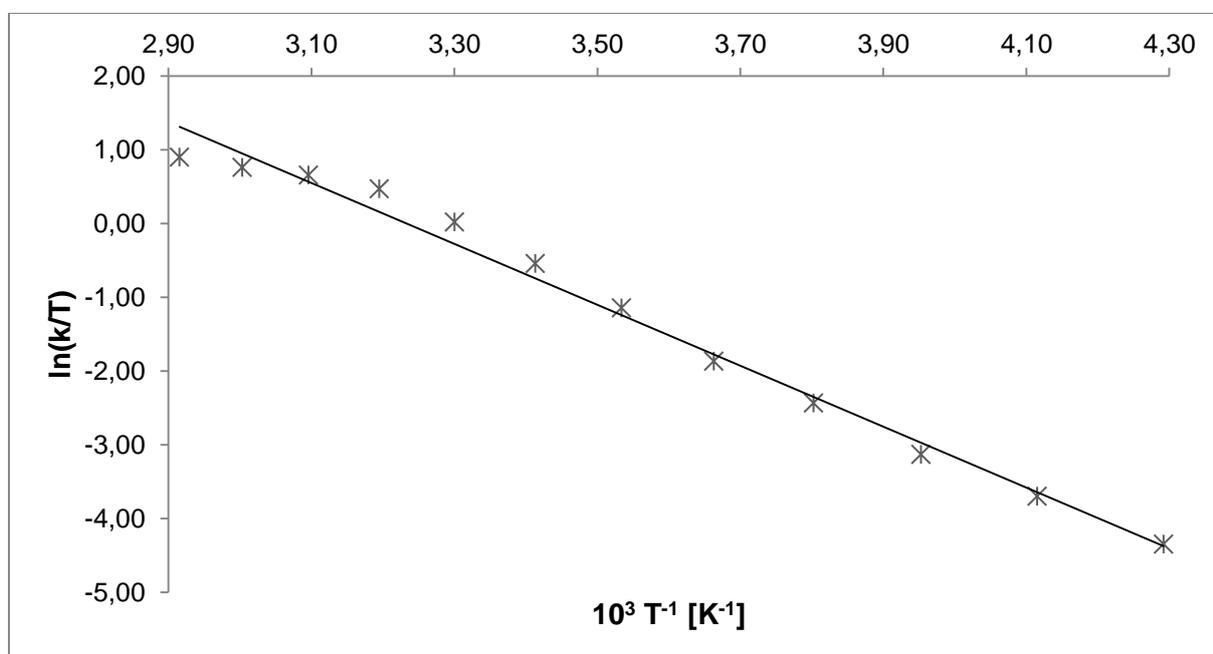
Bei den Projektionsaschen handelt es sich zum einen um die C3-C4-Achse und zum anderen um die C11-C10-Achse. Sowohl H3a/H4b als auch H3b/H4a schließen einen energetisch betrachtet ungünstigen Diederwinkel von  $25^\circ$  ein. Das gilt auch für ihre Pendants mit einem Diederwinkel von  $22^\circ$ . Aus ihnen lassen sich  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten von 7.7 Hz bzw. 8.0 Hz ermitteln. Für das H-Atom-Paar H3a/H4a wird ein Diederwinkel von  $98^\circ$  beobachtet, der einer vicinalen Kopplungskonstante von 1.4 Hz entspricht. Der Winkel rangiert zwischen einer energetisch günstigen (+)-synklinalen Stellung ( $60^\circ$ ) der H-Atome und einer energetisch ungünstigeren (+)-antiklinalen Orientierung ( $120^\circ$ ). Ebenfalls eher energetisch ungünstig sind H3b und H4b bzw. H11b und H10b zueinander ausgerichtet. Sie schließen einen Diederwinkel von  $146^\circ$  bzw.  $144^\circ$  ein, der zu einer  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 9.4 Hz bzw. 9.1 Hz führt. Die räumliche Orientierung der H-Atome von benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen innerhalb des gelösten und des kristallinen Komplexes **K2** ähnelt sich mit einer Abweichung ihrer Diederwinkel von  $1^\circ$  bis  $12^\circ$  und ihrer vicinalen Kopplungskonstanten von 0.4 Hz bis 0.8 Hz sehr.

**Tab. 13:** Zusammenfassung der  $\phi$  und  $^3J_{\text{HH}}$  ausgewählter H-Atom-Paare von **K2**.

H-Atom-Paare			Diederwinkel $\phi$ [ $^\circ$ ]			$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]		
gelöst	kristallin		gelöst	kristallin		gelöst	kristallin	
H <sub>A2</sub> /H <sub>B1</sub>	H7a/H6a	H14a/H13a	54	53	51	4.5	4.6	4.9
H <sub>A1</sub> /H <sub>B2</sub>	H7b/H6b	H14b/H13b	51	52	50	4.5	3.8	4.1
H <sub>A1</sub> /H <sub>B1</sub>	H7b/H6a	H14b/H13a	158	172	170	10.7	11.6	11.5
H <sub>A2</sub> /H <sub>B2</sub>	H7a/H6b	H14a/H13b	80	67	69	1.0	1.5	1.5
H <sub>D2</sub> /H <sub>E2</sub>	H3b/H4a	H11b/H10a	22	25	22	8.8	7.7	8.0
H <sub>D1</sub> /H <sub>E1</sub>	H3a/H4b	H11a/H10b	22	25	22	8.8	7.7	8.0
H <sub>D1</sub> /H <sub>E2</sub>	H3a/H4a	H11a/H10a	$\approx 90$	98	100	1.0	1.4	1.5
H <sub>D2</sub> /H <sub>E1</sub>	H3b/H4b	H11b/H10b	157	146	144	8.8	9.4	9.1

### 3 Übergangsmetallkomplexe

Die in einem Temperaturbereich von 233 K bis 353 K aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **K2** werden mittels Line-Shape-Analyse der Software *Topspin 2.1* gefittet. Auf diese Weise können die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Austauschreaktionen der DMEG-Gruppe innerhalb dieser Komplexverbindung ermittelt werden. Durch die Erstellung eines Eyring-Plot (siehe **Abb. 70**), in dem  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  aufgetragen wird, wird die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  der *syn/anti*-Isomerisierung bestimmt. Sie ist durch die Steigung der an den Graphen angelegten Ausgleichsgeraden zugänglich und beträgt  $\Delta G^\ddagger = 10919.76 \pm 0.15 \text{ J/mol}$  bei einer Koaleszenztemperatur  $T_C$  von 318 K für die Methyl-Gruppen der DMEG-Einheit von **K2**. Der Wert ist wie zu erwarten niedriger als in unkoordinierten Guanidinen (z. B.  $\Delta G^\ddagger = 78 \text{ kJ/mol}$  für  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}=\text{NC}_2\text{H}_5$  bei  $T_C = 346 \text{ K}$ )<sup>[120]</sup>, da die Elektronendichte am  $\text{N}_{\text{min}}$  durch die Koordination des Übergangsmetalls verringert und damit eine Rotation um die  $\text{C}-\text{N}_{\text{min}}$ -Bindung erleichtert wird.



**Abb. 70:** Eyring-Plot von *cis*- $[\text{Ni}(\text{SEtDMEG})_2]$  **K2**.

### 3.6 *Cis- / trans*-Konformere von **K1** und **K2**

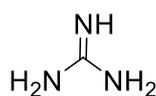
Die Frage nach der Existenz der jeweils anderen Konformere von *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**) und *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) lässt sich anhand der temperaturvariablen <sup>1</sup>H-NMR-Messungen nicht eindeutig klären. Aufgrund des verwendeten Lösungsmittels ist nur ein begrenzter Temperaturbereich von 233 K bis 353 K für die Beobachtung zugänglich. Mit Hilfe der von A. OPPERMANN durchgeführten DFT-Rechnungen werden Strukturen der gesuchten Konformer erstellt. Als Grundlage für diese Strukturen dienen die Daten aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der beiden synthetisierten Komplexe **K1** und **K2**, deren Guanidin-Gruppen entsprechend abgeändert werden. Das bedeutet, dass die Daten von z. B. *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (**K2**) verwendet werden, um die Struktur von *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K2\***) zu simulieren. Anstelle der DMEG-Gruppe wird jedoch eine TMG-Gruppe vorgegeben. Nach erfolgter Geometrieoptimierung unter Verwendung des Hybridfunktionals TPSSh und dem Basissatz def2-TZVP ist die mögliche Struktur der gesuchten Konformere ermittelt. Aus der Differenz ihrer Hartree-Energien (vgl. **Gl. 13**) lässt sich abschätzen, welches Konformer energetisch günstiger und damit unter Standardbedingungen wahrscheinlich stabiler ist.

$$\Delta E = E_{trans} - E_{cis} \quad \text{Gl. 13}$$

Auf den ersten Blick ist für die beiden Komplexe **K1** und **K2** eine *trans*-Konformation zu erwarten. Sie erlaubt es den räumlich ausgedehnten Guanidin-Funktionen bei einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie den größten möglichen Abstand zueinander einzunehmen. Der Komplex **K1** bestätigt diese Annahme durch seine reale Existenz und die berechnete Energiedifferenz zu seinem *cis*-Konformer. Die Verbindung kristallisiert unter Standardbedingungen ausschließlich als *trans*-Konformer und aus der Energiedifferenzberechnung ergibt sich für  $\Delta E$  ein Wert von - 45.77 kJ/mol. Damit ist das *trans*-Konformer energetisch günstiger. Im Gegensatz dazu kristallisiert der Komplex **K2** unter Standardbedingungen ausschließlich in der *cis*-Konformation, wenngleich rein rechnerisch auch in diesem Fall das *trans*-Konformer mit einem Wert von  $\Delta E = - 8.57$  kJ/mol energetisch begünstigt ist. Dass dennoch der *cis*-Komplex beobachtet wird, liegt vermutlich daran, dass es sich bei der Bildung um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt, die nur den *cis*-Komplex **K2** zum Produkt hat. Dies wiederum bedeutet für *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (**K1**), dass es sich im Gegenzug dazu um eine thermodynamisch stabile Verbindung in einem absoluten Energieminimum handelt. Ihre Bildung unterliegt einer thermodynamischen Kontrolle, weswegen das Produkt mit der geringsten Gesamtenergie gebildet wird.

## 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

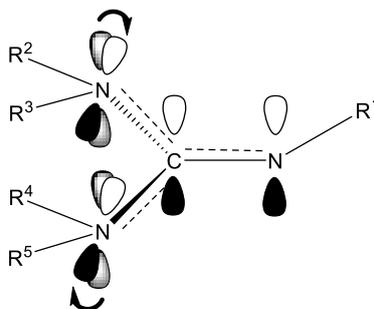
Nachfolgend werden ausgewählte guanidinhaltige S,N-Donorliganden und Komplexe solcher Verbindungen, die im Arbeitskreis Henkel synthetisiert wurden <sup>[67,111]</sup>, miteinander verglichen. Die Auswahl der Verbindungen entfällt dabei auf die nachfolgend Diskutierten, da sie im Sinne der Vergleichbarkeit nur über ein Variationsmerkmal (Ladung, Metallzentrum und Guanidin-Typ) verfügen, welches Einfluss auf strukturelle Änderungen nimmt. Im Fokus des Vergleiches stehen die verschiedenen Guanidin-Gruppen dieser Verbindungen. Sie werden hinsichtlich ihrer Geometrie und der Orientierung ihrer zentralen CN<sub>3</sub>-Ebene untersucht und das Delokalisationsverhalten der Guanidin-Doppelbindung betrachtet. Dazu werden Abstände zu Ebenen, Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel ermittelt. Wie wirken sich Protonierung oder Koordination auf die Guanidin-Gruppen aus und lassen sich zwischen den ausgewählten Gruppen Trends abschätzen? Im Allgemeinen sind Guanidine nucleophile, basische Verbindungen, die auf das Guanidin **G0** (siehe **Abb. 71**) zurückgehen.



**G0**

**Abb. 71:** Struktur von Guanidin **G0**. <sup>[123a]</sup>

Das Guanidin verfügt über eine zentrale, planare CN<sub>3</sub>-Ebene. Eine solche Planarität erlaubt eine Überlappung der p<sub>z</sub>-Orbitale und ermöglicht damit eine π-Wechselwirkung unter ihnen (Konjugation). Die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen sind im Mittel mit 1.367(1) Å nahezu äquivalent, während die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Imin</sub>-Bindung mit 1.301(1) Å kürzer ausfällt. Diese Verkürzung ist ein Zeichen für eine lokalisierte Doppelbindung. Sind jedoch raumgreifende Substituenten anstelle der H-Atome vorhanden, konkurriert das Bestreben nach Konjugation mit der sterischen Repulsion der Substituenten. Es kommt zur Abweichung von der idealen Planarität (vgl. **Abb. 72**).



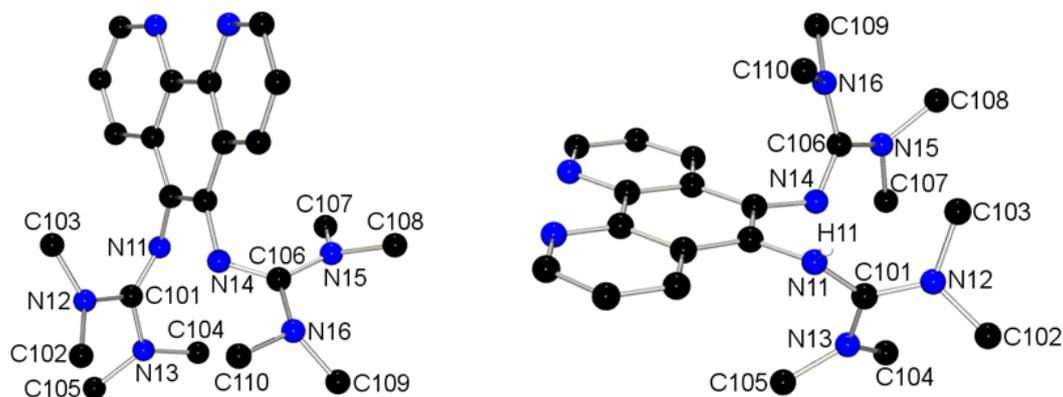
**Abb. 72:** Konkurrenz zwischen p-π-Konjugation und sterischer Repulsion innerhalb der Guanidin-Gruppe. Die Pfeile deuten die Abweichung von der grauen, idealen Konjugation an. <sup>[123b]</sup>

Neben der Drehung der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome und ihrer Substituenten aus der idealen Ebene, wird eine Pyramidalisierung der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome beobachtet. Sie tritt verstärkt dort auf, wo beide Stickstoff-Atome in einen heterocyclischen Ring eingebunden sind, wie z. B. im Fall der Guanidin-Gruppe DMEG. Diese Pyramidalisierung weist auf einen Shift von einer  $sp^2$ - zu einer  $sp^3$ -Hybridisierung dieser Atome hin und weist ihre Bindungen als Einfachbindungen aus.<sup>[123a]</sup>

### 4.1 Unprotonierte vs. protonierte Liganden

#### $\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG}$ (**G1**) vs. $(\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG})^+$ (**G2**)

Das von J. ORTMEYER synthetisierte Bisguanidin  $\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG}$  (**G1**) (siehe **Abb. 73**, links) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle wird definiert durch die Parameter  $a = 15.179(2)$ ,  $b = 17.397(2)$ ,  $c = 16.894(2)$  Å und  $\beta = 92.99(1)^\circ$  und enthält zwei Moleküle. Es gibt keine nennenswerten Unterschiede zwischen ihnen bis auf ihre Orientierung im Raum, weswegen nachfolgend nur eines der beiden Moleküle diskutiert wird. Die einfach protonierte Variante von  $\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG}$  (**G1**) ist  $(\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG})^+$  (**G2**) (siehe **Abb. 73**, rechts) und geht ebenfalls auf J. ORTMEYER zurück. Sie kristallisiert wie ihre Ausgangsverbindung monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Elementarzellen-Parameter belaufen sich auf  $a = 14.601(2)$ ,  $b = 10.006(1)$ ,  $c = 32.177(3)$  Å und  $\beta = 102.0(2)^\circ$ .



**Abb. 73:** Molekülstrukturen von  $\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG}$  (**G1**) (links) und  $(\text{TMG}_{\text{Phen}}\text{TMG})^+$  (**G2**) (rechts) ohne H-Atome bis auf H11.

Das zusätzliche Proton, das durch die Protonierung in die Verbindung eingebracht wird, wird durch das freie Elektronenpaar des lewis-basischen  $N_{\text{imin}}$ -Atoms N11 gebunden und führt zu einer Verlängerung der  $C_{\text{Gua}}\text{-}N_{\text{imin}}$ -Bindung auf  $1.343(2)$  Å (**G2**: C101-N11). Das entspricht einer Zunahme von  $0.051$  Å im Vergleich zu dem unprotonierten Liganden **G1** (C101-N11:  $1.292(2)$  Å). Damit ist die  $C_{\text{Gua}}\text{-}N_{\text{imin}}$ -Bindung in **G2** etwa so lang wie die beiden  $C_{\text{Gua}}\text{-}N_{\text{amin}}$ -Bindungen derselben TMG-Gruppe (C101-N12:  $1.338(2)$  Å und C101-N13:  $1.334(2)$  Å). Die Protonierung von N11 nimmt auch geringfügigen Einfluss auf die gegenüberliegende

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

nichtprotonierte TMG-Gruppe. Es wird beobachtet, dass die Bindung zwischen C106 und N14 um 0.012 Å länger ist als in **G1** (vgl. **Tab. 14**). Diese Verlängerung ist möglicherweise auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von dem N<sub>imin</sub>-Atom N14 zu dem an N11 gebundenen Proton H11 zurückzuführen (N14-H11: 3.439(2) Å). Aufgrund der genannten C<sub>Gua</sub>-N-Bindungslängen ergibt sich für die protonierte TMG-Gruppe ein Delokalisationsparameter  $\rho$  von 1.01, was einer vollständigen Delokalisation der Guanidin-Doppelbindung über die gesamte Guanidin-Einheit entspricht. Für die andere TMG-Gruppe verbessert sich aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung der  $\rho$ -Wert von 0.94 (**G1**) auf 0.96. Das protonierte N<sub>imin</sub>-Atom N11 verfügt über eine geringfügige Pyramidalisierung mit einem Ebenenabstand von 0.045 Å (C101,C122,H11). Durch die Protonierung verändern sich die Bindungswinkel der C<sub>Gua</sub>-Atome nur unwesentlich. Im Mittel weisen sie immer noch trigonal planare 120 ° auf, wobei sich ihre individuelle Abweichung in der protonierten TMG-Gruppe von ca.  $\pm 7$  auf max.  $\pm 2$  ° reduziert hat (vgl. **Tab. 14**). Die Angleichung der N-C-N-Bindungswinkel in der protonierten TMG-Gruppe lässt sich wahrscheinlich auf eine Wasserstoffbrückenbindung von 2.445(2) Å zwischen N12 und H11 zurückführen, die den Bindungswinkel N12-C101-N13 um ca. 6 ° auf 119.6(2) ° streckt im Vergleich zu **G1**. Mit Ebenenabständen von nur 0.022 bzw. 0.008 Å von ihren N<sub>3</sub>-Ebenen sind die zentralen C-Atome C101 und C106 ebenso trigonal planar wie in **G1** (C101: 0.021 bzw. C106: 0.004 Å). Damit ermöglichen sie eine Delokalisierung der Guanidin-Doppelbindung sowie der positiven Ladung über das gesamte Guanidin-System in **G2**. Eine optimale Konjugation innerhalb des Guanidin-Systems wird jedoch durch die sterische Repulsion der Methyl-Substituenten der N<sub>Amin</sub>-Atome verhindert.

**Tab. 14:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in **G1** und **G2**.

Bindungslängen [Å]	TMG <sub>Phen</sub> TMG ( <b>G1</b> )	(TMG <sub>Phen</sub> TMG) <sup>+</sup> ( <b>G2</b> )
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.292(2) (C101-N11)	1.343(2) (C101-N11)
	1.295(2) (C106-N14)	1.307(2) (C106-N14)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.376(2) (C101-N12)	1.338(2) (C101-N12)
	1.385(2) (C101-N13)	1.334(2) (C101-N13)
	1.373(2) (C106-N15)	1.361(2) (C106-N15)
	1.380(2) (C106-N16)	1.369(2) (C106-N16)
N <sup>⋯</sup> H	-	3.439(2) (N14-H11)
	-	2.445(2) (N12-H11)
$\rho$	0.94 (N11,N12,N13)	1.01 (N1,N2,N3)
	0.94 (N14,N15,N16)	0.96 (N4,N5,N6)
Bindungswinkel [°]		
N-C <sub>Gua</sub> -N	126.9(2) (N11-C101-N12)	119.0(2) (N11-C101-N12)
	113.7(2) (N12-C101-N13)	119.6(2) (N12-C101-N13)
	119.4(2) (N13-C101-N11)	121.2(2) (N13-C101-N11)
	126.6(2) (N14-C106-N15)	118.8(2) (N14-C106-N15)
	114.4(2) (N15-C106-N16)	115.5(2) (N15-C106-N16)
	119.0(2) (N16-C106-N17)	125.6(2) (N16-C106-N17)

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

Fortsetzung **Tab. 14**: Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in **G1** und **G2**.

Ebenenabstände [Å]	TMG <sub>Phen</sub> TMG (G1)	TMG <sub>Phen</sub> TMG <sup>+</sup> (G2)
N <sub>imin</sub>	-	0.045 (C101,C122,H11)
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.021 (N11,N12,N13) 0.004 (N14,N15,N16)	0.022 (N11,N12,N13) 0.008 (N14,N15,N16)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.167 (C101,C102,C103) 0.220 (C101,C104,C105) 0.055 (C106,C107,C108) 0.262 (C106,C109,C110)	0.039 (C101,C102,C103) 0.081 (C101,C104,C105) 0.145 (C106,C107,C108) 0.067 (C106,C109,C110)
Torsionswinkel [°]		
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	28.4 (C101,C102,C103 vs. N11,N12,N13) 31.8 (C101,C104,C105 vs. N11,N12,N13) 34.2 (C106,C107,C108 vs. N14,N15,N16) 29.2 (C106,C109,C110 vs. N14,N15,N16)	32.2 (C101,C102,C103 vs. N11,N12,N13) 30.2 (C101,C104,C105 vs. N11,N12,N13) 27.2 (C106,C107,C108 vs. N14,N15,N16) 32.2 (C106,C109,C110 vs. N14,N15,N16)

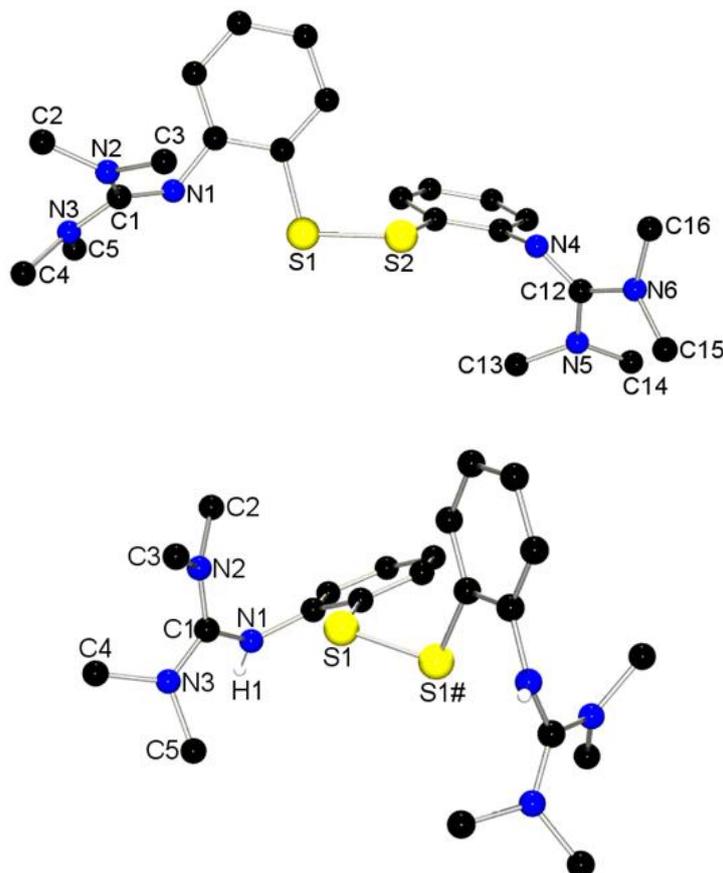
Aufgrund dieser Repulsion kommt es zu der Verdrillungen zwischen den äußeren NC<sub>3</sub>- und den zentralen CN<sub>3</sub>-Ebenen, die in einem Bereich von 27 bis 32 ° rangieren und damit etwas schwächer ausfallen als in **G1**, wo sie Werte von 28 bis 34 ° annehmen. Der Ebenenabstand der N<sub>Amin</sub>-Atome von ihren C<sub>3</sub>-Ebenen fällt jedoch geringer aus als in **G1** (vgl. **Tab. 14**).

#### TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG (G3) vs. (TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG)<sup>2+</sup> (G4)

Das Disulfidbisguanidin TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG (**G3**) (siehe **Abb. 74**, oben) wurde durch A. NEUBA synthetisiert und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m. Seine Elementarzelle wird durch die Parameter  $a = 10.574(1)$ ,  $b = 20.291(1)$ ,  $c = 12.115(1)$  Å und  $\beta = 115.6(1)$  ° definiert. Das zweifach protonierte, inversionssymmetrische Disulfidbisguanidin (TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG)<sup>2+</sup> (**G4**) (siehe **Abb. 74**, unten) wurde von J. ORTMEYER synthetisiert und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Parameter der Elementarzelle belaufen sich auf  $a = 23.226(4)$ ,  $b = 7.921(2)$ ,  $c = 14.820(3)$  Å und  $\beta = 99.6(1)$  °. Aufgrund der Inversionssymmetrie von **G4** sind die nachfolgend erhobenen Werte für die beiden TMG-Gruppen identisch. Wie zu erwarten, ist die Bindungen zwischen C1 und N1 aufgrund der Protonierung mit 1.348(3) Å in etwa genauso lang wie die beiden C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen mit 1.336(3) (C1-N2) und 1.331(3) Å (C1-N3). Im Vergleich zu **G3** hat sich die C<sub>Gua</sub>-N<sub>imin</sub>-Bindung aufgrund der Protonierung um rund 0.040 Å verlängert, während sich die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen um denselben Betrag verkürzt haben (vgl. **Tab. 15**). Aus diesen Bindungslängen wird der Delokalisationsparameter  $\rho$  mit einem Wert von 1.01 für **G4** ermittelt. Das heißt, dass sowohl die Guanidin-Doppelbindung als auch die positive Ladung über das gesamte

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

Guanidin-System delokalisiert ist, anders als bei **G3**, wo die Delokalisierung mit  $\rho = 0.95$  nicht vollständig ausgeprägt ist. Für eine vollständige Delokalisation der Guanidin-Doppelbindung und der positiven Ladung spricht auch die absolute Planarität des protonierten  $N_{\text{imin}}$ -Atoms N1 mit einem Ebenenabstand von 0.000 Å.



**Abb. 74:** Molekülstrukturen von  $\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{SS}_{\text{Ph}}\text{TMG}$  (**G3**) (oben) und  $(\text{TMG}_{\text{Ph}}\text{SS}_{\text{Ph}}\text{TMG})^{2+}$  (**G4**) (unten) ohne H-Atome bis auf H1.

Das zentrale C-Atom C1 weist dabei Bindungswinkel auf, die maximal um  $\pm 2^\circ$  von den idealen, trigonal planaren  $120^\circ$  abweichen. In **G3** sind größere, individuelle Abweichungen der zentralen C-Atome zu beobachten. Eine Angleichung der Bindungswinkel in **G4** geht vermutlich auf den Einfluss einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen N3 und H1 mit  $2.459(3)$  Å zurück, welche den N2-C1-N3-Winkel weitet (vgl. **Tab. 15**). Mit einem Ebenenabstand von gerade einmal  $0.006$  Å von seiner  $N_3$ -Ebene (N1,N2,N3) wird die Planarität der zentralen  $\text{CN}_3$ -Ebene der TMG-Gruppe in **G4** unterstrichen. Wenngleich auch die  $N_{\text{Amin}}$ -Atome N2 und N3 mit ihren  $C_3$ -Ebenenabständen von  $0.005$  bzw.  $0.021$  Å zu dem planaren Gesamtbild beitragen, so wird die ideale Planarität durch die sterische Repulsion der Methyl-Substituenten der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome gemindert. Sie verursachen Torsionswinkel von  $30.8^\circ$  und  $33.2^\circ$  zwischen den äußeren  $\text{NC}_3$ -Ebenen und der zentralen  $\text{CN}_3$ -Ebene, sodass

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

die  $N_{\text{Amin}}$ -Atome zwar planar ausgerichtet, aber aus der idealen Konjugationsebene herausgekippt sind (vgl. **Tab. 15**).

**Tab. 15:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in **G3** und **G4**.

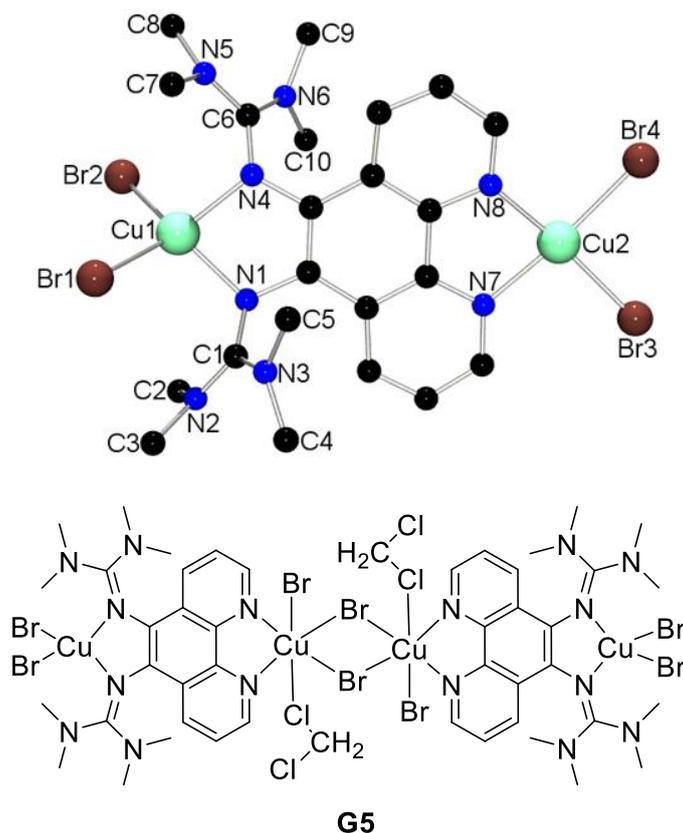
Bindungslängen [Å]	TMG <sub>Ph</sub> SS <sub>Ph</sub> TMG (G3)	(TMG <sub>Ph</sub> SS <sub>Ph</sub> TMG) <sup>2+</sup> (G4)
$C_{\text{Gua}}-N_{\text{Imin}}$	1.304(2) (C1-N1) 1.300(2) (C12-N4)	1.348(3) Å (C1-N1)
$C_{\text{Gua}}-N_{\text{Amin}}$	1.375(2) (C1-N2) 1.365(2) (C1-N3) 1.379(2) (C12-N5) 1.367(2) (C12-N6)	1.336(3) Å (C1-N2) 1.331(3) Å (C1-N3)
$N \cdots H$	-	2.459(3) (N3-H1)
$\rho$	0.95 (N1,N2,N3) 0.95 (N4,N5,N6)	1.01 (N1,N2,N3)
Bindungswinkel [°]		
$N-C_{\text{Gua}}-N$	125.5(2) (N1-C1-N2) 116.0(2) (N2-C1-N3) 118.4(2) (N3-C1-N1) 125.3(2) (N4-C12-N5) 115.4(2) (N5-C12-N6) 119.3(2) (N6-C12-N4)	121.2(2) (N1-C1-N2) 120.7(2) (N2-C1-N3) 118.1(2) (N3-C1-N1)
Ebenenabstände [Å]		
$N_{\text{Imin}}$	-	0.000 (C1,C6,H1)
$C_{\text{Gua}}$ von $N_3$	0.016 (N1,N2,N3) 0.020 (N4,N5,N6)	0.006 (N1,N2,N3)
$N_{\text{Amin}}$ von $C_3$	0.081 (C1,C2,C3) 0.159 (C1,C4,C5) 0.141 (C12,C13,C14) 0.166 (C12,C15,C16)	0.005 (C1,C2,C3) 0.021 (C1,C4,C5)
Torsionswinkel [°]		
$NC_3$ vs. $CN_3$	34.8 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3) 23.2 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3) 36.1 (C12,C13,C14 vs. N4,N5,N6) 25.4 (C12,C15,C16 vs. N4,N5,N6)	30.8 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3) 33.2 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3)

Der Unterschied im Delokalisationsvermögen von **G3** und **G4** ausgedrückt durch den Parameter  $\rho$  zeigt sich auch in der Pyramidalisierung bzw. Planarität der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome. Während sie in **G3** deutlich pyramidalisiert sind und damit keinen Beitrag zur Konjugation leisten können, so sind sie in **G4** eben und ihr Beitrag zur Konjugation wird lediglich durch die Verdrillung gemindert, die eine effektive Überlappung der  $p_z$ -Orbitale einschränkt.

## 4.2 Liganden vs. Komplexe

### TMG<sub>Phen</sub>TMG (G1) vs. [(TMG<sub>Phen</sub>TMG)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (G5)

Der dimere Kupfer-Komplex [(TMG<sub>Phen</sub>TMG)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Br<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**G5**) (siehe **Abb. 75**) geht auf J. ORTMAYER zurück und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Seine Elementarzelle definiert sich durch die Parameter  $a = 18.019(3)$ ,  $b = 14.458(3)$ ,  $c = 12.630(3)$  Å und  $\beta = 97.6(1)^\circ$ .



**Abb. 75:** Molekülstruktur des Monomers von **G5** ohne H-Atome und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (oben). Struktur des dimeren Komplexes (unten).

Der Ligand bietet zwei räumlich voneinander getrennte Koordinationsstellen für das Metallhalogenid. Die beiden Stickstoff-Atome des Phenantholin-Ringes koordinieren mit den zwei metalleigenen Bromid-Atomen ein zweiwertiges Kupfer-Atom annähernd quadratisch-planar. Diese Koordinationsgeometrie wird durch eine Dimerisierung mit einem zweiten Komplex-Molekül erweitert. Das zweite Molekül befindet sich parallel oberhalb des ersten und ist so orientiert, dass es sich mit seinem Phenanthrolin-Ring und dem daran quadratisch-planar koordinierten CuBr<sub>2</sub> (Cu2,Br3,Br4) parallel oberhalb des anderen koordinierten CuBr<sub>2</sub> befindet. Jeweils eines der Bromide agiert dabei als  $\mu_2$ -Brücke und stellt damit die Verbindung zum Dimeren her. Vervollständigt wird die Koordinationsphäre

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

zusätzlich durch ein CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül, das über ein Chlorid an das zweiwertige Kupfer angebunden ist. Demzufolge ergibt sich eine oktaedrische Koordinationsgeometrie für das an den Phenanthrolin-Ring gebundene zweiwertige Kupfer Cu<sup>2+</sup>. Die zweite Koordinationsstelle wird durch zwei benachbarte TMG-Gruppen realisiert, deren N<sub>imin</sub>-Atome ein Molekül CuBr<sub>2</sub> mit dessen Bromiden tetraedrisch koordinieren. Aufgrund der Inversionssymmetrie des dimeren Komplexes werden nur die beiden TMG-Gruppen eines der beiden Liganden untersucht. Im Vergleich zu **G1** sind die C<sub>Gua</sub>-N<sub>imin</sub>-Bindung C1-N1 mit 1.354(8) bzw. C6-N4 mit 1.353(8) Å wesentlich länger (**G1**: C101-N11 = 1.292(2), C106-N14 = 1.295(2) Å). Ähnlich wie im Fall der Protonierung ist die Koordination von CuBr<sub>2</sub> durch die N<sub>imin</sub>-Atome für die Verlängerung verantwortlich. Die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen hingegen verkürzen sich im Vergleich zu **G1** um rund 0.037 auf 1.336(8) (C1-N2) und 1.333(8) (C1-N3) bzw. 1.350(8) (C6-N5) und 1.348(8) Å (C6-N6) (vgl. **Tab. 16**).

**Tab. 16:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in **G1** und **G5**.

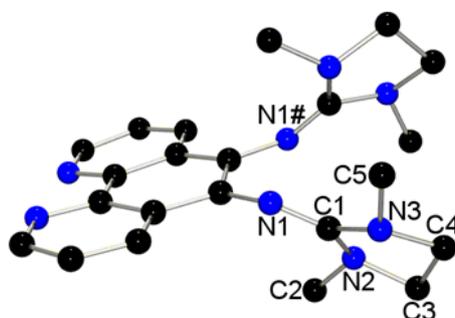
Bindungslängen [Å]	TMG <sub>Phen</sub> TMG ( <b>G1</b> )	[(TMG <sub>Phen</sub> TMG) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Br <sub>8</sub> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>G5</b> )
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.292(2) (C101-N11) 1.295(2) (C106-N14)	1.354(8) (C1-N1) 1.353(8) (C6-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.376(2) (C101-N12) 1.385(2) (C101-N13) 1.373(2) (C106-N15) 1.380(2) (C106-N16)	1.336(8) (C1-N2) 1.333(8) (C1-N3) 1.350(8) (C6-N5) 1.348(8) (C6-N6)
ρ	0.94 (N11,N12,N13) 0.94 (N14,N15,N16)	1.01 (N1,N2,N3) 1.00 (N4,N5,N6)
<b>Bindungswinkel [°]</b>		
N-C <sub>Gua</sub> -N	126.9(2) (N11-C101-N12) 113.7(2) (N12-C101-N13) 119.4(2) (N13-C101-N11) 126.6(2) (N14-C106-N15) 114.4(2) (N15-C106-N16) 119.0(2) (N16-C106-N17)	118.7(6) (N1-C1-N2) 119.2(6) (N2-C1-N3) 122.1(6) (N3-C1-N1) 118.3(6) (N4-C6-N5) 119.0(6) (N5-C6-N6) 122.7(6) (N6-C6-N4)
<b>Ebenenabstände [Å]</b>		
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.021 (N11,N12,N13) 0.004 (N14,N15,N16)	0.005 (N1,N2,N3) 0.009 (N4,N5,N6)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.167 (C101,C102,C103) 0.220 (C101,C104,C105) 0.055 (C106,C107,C108) 0.262 (C106,C109,C110)	0.117 (C1,C2,C3) 0.044 (C1,C4,C5) 0.122 (C6,C7,C8) 0.026 (C6,C9,C10)
<b>Torsionswinkel [°]</b>		
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	28.4 (C101,C102,C103 vs. N11,N12,N13) 31.8 (C101,C104,C105 vs. N11,N12,N13) 34.2 (C106,C107,C108 vs. N14,N15,N16) 29.2 (C106,C109,C110 vs. N14,N15,N16)	30.1 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3) 25.1 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3) 24.2 (C6,C7,C8 vs. N4,N5,N6) 32.5 (C6,C9,C10 vs. N4,N5,N6)

## 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

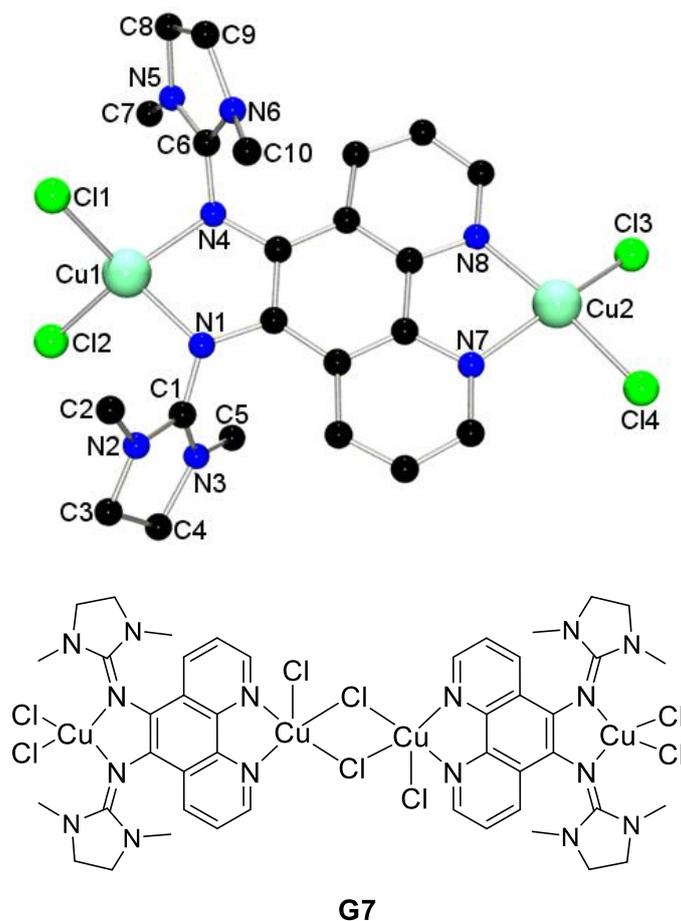
Aus diesen Bindungslängen von **G5** lässt sich der Delokalisationsparameter  $\rho$  mit Werten von 1.01 und 1.00 ermitteln. Die Guanidin-Doppelbindungen sind demnach über das gesamte Guanidin-System delokalisiert. Die zentralen C-Atome C1 und C6 sind aufgrund ihrer Bindungswinkel von nahezu  $120 \pm 2^\circ$  und ihren  $N_3$ -Ebenenabständen von 0.005 für C1 bzw. 0.009 Å für C6 als trigonal planar zu betrachten, wodurch sie wesentlich ebener sind als in dem Liganden **G1** (vgl. **Tab. 16**). Die  $N_{\text{Amin}}$ -Atome N2, N3, N5 und N6 weisen wie in **G1** eine Pyramidalisierung auf, die mit  $C_3$ -Ebenenabständen von 0.117 für N2 und 0.044 Å für N3 ähnlich ausfallen wie in **G1**. Aufgrund der stärker ausgeprägten Delokalisierung in **G5** sind eigentlich kleinere  $C_3$ -Ebenenabstände zu erwarten. Es ist jedoch denkbar, dass die Pyramidalisierung im Fall des dimeren Komplexes **G5** durch den sterischen Anspruch der Bromid-Atome verstärkt wird und damit ähnliche Werte wie in **G1** für die genannten Ebenenabstände zu beobachten sind. Nichtsdestotrotz wird auch in **G5** die ideale Konjugation aufgrund des sterischen Anspruches der Methyl-Substituenten an den  $N_{\text{Amin}}$ -Atomen geschwächt. Sie erzeugen ähnlich wie in **G1** Torsionswinkel von 24 bis  $32^\circ$  zwischen den äußeren  $NC_3$ - und den zentralen  $CN_3$ -Ebenen, aufgrund derer die  $p_z$ -Orbitale der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome aus der idealen Konjugationsebene herausgekippt sind (vgl. **Tab. 16**).

### DMEG<sub>Phen</sub>DMEG (**G6**) vs. [(DMEG<sub>Phen</sub>DMEG)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>] (**G7**)

Das von J. ORTMEYER synthetisierte inversionssymmetrische Bisguanidin DMEG<sub>Phen</sub>DMEG (**G6**) (siehe **Abb. 76**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Parameter seiner Elementarzelle belaufen sich auf  $a = 12.611(5)$ ,  $b = 11.234(5)$ ,  $c = 14.480(5)$  Å, und  $\beta = 108.7(1)$ . Sein dimerer Kupfer-Komplex [(DMEG<sub>Phen</sub>DMEG)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**G7**) (siehe **Abb. 77**), ebenfalls von J. ORTMEYER, ist auch inversionssymmetrisch. Er kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbc<sub>a</sub>. Seine Elementarzelle definiert sich über die Parameter  $a = 17.755(6)$ ,  $b = 12.560(4)$ ,  $c = 26.864(9)$  Å und  $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ .



**Abb. 76:** Molekülstruktur von **G6** ohne H-Atome.



**Abb. 77:** Molekülstruktur des Monomeren von **G7** ohne H-Atome (oben). Struktur des dimeren Komplexes (unten).

Der Komplex **G7** weist mit zwei räumlich voneinander getrennten Koordinationsstellen ein ähnliches Koordinationsmuster wie der Komplex **G5** auf. Zwei Moleküle  $\text{CuCl}_2$  werden zum einen quadratisch-planar über die beiden Stickstoff-Atome des Phenanthrolin-Ringes zum anderen tetraedrisch über zwei  $\text{N}_{\text{imin}}$ -Atome benachbarter DMEG-Gruppe koordiniert. Die Koordinationssphäre des zentralen, quadratisch-planaren  $\text{Cu}^{2+}$ -Atoms wird axial durch ein  $\mu_2$ -verbrückendes Chlorid, das Teil eines zweiten Komplex-Moleküls ist zu einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie ergänzt. Diese Verbrückung ermöglicht die Dimerisierung des Komplexes. Die Koordination von  $\text{CuCl}_2$  wirkt sich auf die involvierten DMEG-Gruppen so aus, dass sich die  $\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{imin}}$ -Bindungen um 0.057 auf 1.341(9) (C1-N1) bzw. 0.092 auf 1.376(9) Å (C6-N4) verlängern. Während die  $\text{C}_{\text{Gua}}\text{-N}_{\text{amin}}$ -Bindungen im Bisguanidin **G6** nahezu identisch sind, zeigt sich im Kupfer-Komplex **G7** eine deutliche Diskrepanz von 0.042 (C1-N2 vs. C1-N3) bzw. 0.028 Å (C6-N5 vs. C6-N6). Insgesamt sind sie allerdings kürzer als im Liganden **G6**. Aus diesen C-N-Bindungslängen lässt sich der Delokalisationsparameter  $\rho$  mit Werten von 1.01 (N1,N2,N3) und 1.03 (N4,N5,N6) für den Komplex **G7** ermitteln. Die Guanidin-Doppelbindung ist damit in **G7** besser delokalisiert, als in seinem Liganden **G6**. Die zentralen  $\text{C}_{\text{Gua}}$ -Atome C1 und C6 sind mit

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

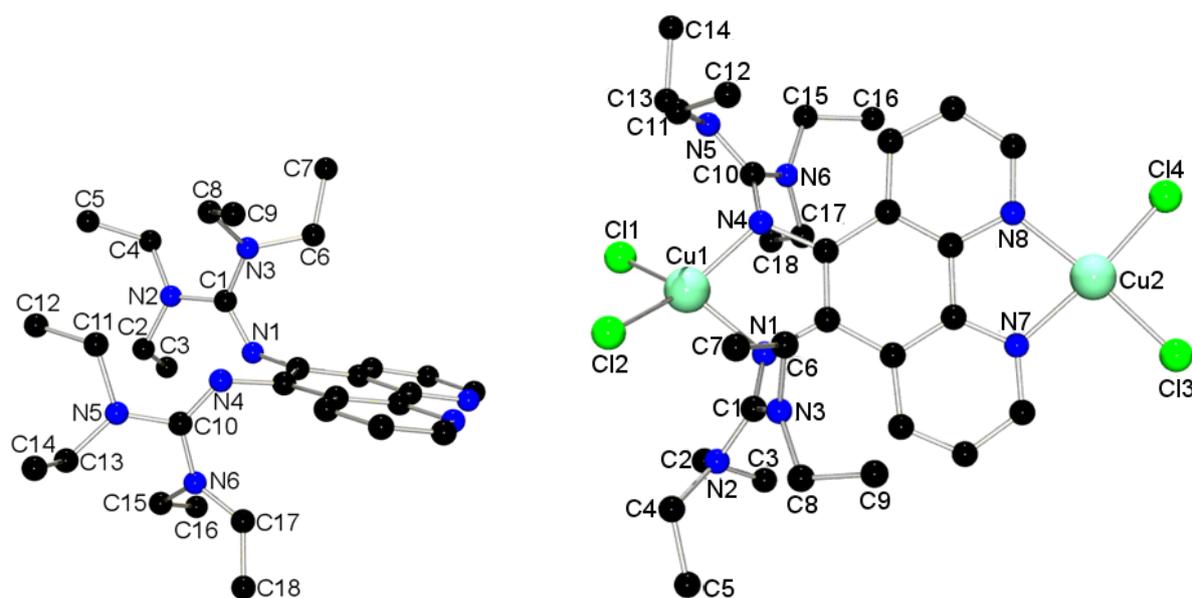
gemittelten Bindungswinkeln von 120 ° und N<sub>3</sub>-Ebenenabständen von jeweils 0.038 (C1) bzw. 0.012 Å (C6) als trigonal planar anzusehen ähnlich wie in **G6**. Dahingegen sind die N<sub>Amin</sub>-Atome mit C<sub>3</sub>-Ebenenabständen von 0.048 (N2), 0.044 (N3), und 0.047 Å (N5) wesentlich planarer als in dem entsprechenden Liganden **G6** (vgl. **Tab. 17**). Nur für das N<sub>Amin</sub>-Atom N6 lässt sich eine deutliche Pyramidalisierung von 0.238 Å beobachten. Diese ungewöhnlich starke Pyramidalisierung ist sehr wahrscheinlich auf die Ringspannung des ansonsten fast ebenen DMEG-Ringes zurückzuführen. In dem anderen ebenso nahezu planaren DMEG-Ring ist es das Kohlenstoff-Atom C3, das sich mit 0.255 Å bezogen auf die N1,N2,N3-Ebene aus der Planarität heraushebt. Dass die DMEG-Gruppen des dimeren Komplexes deutlich planarer als im Liganden sind, ist vermutlich dem Umstand geschuldet, dass sich oberhalb und unterhalb von ihnen sterisch anspruchsvolle Elemente zum einen in Form des Phenanthrolin-Ringes und zum anderen der Chloride des koordinierten CuCl<sub>2</sub> befinden. Im Liganden **G6** stehen sich die DMEG-Ringe hingegen fast parallel gegenüber und werden durch die sterische Repulsion der jeweils anderen Gruppe auf diese Weise stärker verzerrt.

**Tab. 17:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der DMEG-Gruppen in **G6** und **G7**.

Bindungslängen [Å]	DMEG <sub>Phen</sub> DMEG (G6)	[(DMEG <sub>Phen</sub> DMEG) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> ] (G7)	
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.284(3) (C1-N1)	1.341(9) (C1-N1)	1.376(9) (C6-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.379(3) (C1-N2)	1.350(9) (C1-N2)	1.324(9) (C6-N5)
	1.386(3) (C1-N3)	1.308(9) (C1-N3)	1.352(9) (C6-N6)
$\rho$	0.93 (N1,N2,N3)	1.01 (N1,N2,N3)	1.03 (N4,N5,N6)
Bindungswinkel [°]			
N-C <sub>Gua</sub> -N	132.5(2) (N1-C1-N2)	117.8(7) (N1-C1-N2)	122.0(7) (N4-C6-N5)
	107.5(2) (N2-C1-N3)	113.0(7) (N2-C1-N3)	111.9(7) (N5-C6-N6)
	120.0(2) (N3-C1-N1)	128.9(7) (N3-C1-N1)	126.0(7) (N6-C6-N4)
Ebenenabstände [Å]			
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.012 (N1,N2,N3)	0.038 (N1,N2,N3)	0.012 (N4,N5,N6)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.267 (C1,C2,C3)	0.048 (C1,C2,C3)	0.047 (C6,C7,C8)
	0.310 (C1,C4,C5)	0.044 (C1,C4,C5)	0.238 (C6,C9,C10)
Torsionswinkel [°]			
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	13.2 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3)	8.5 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3)	12.6 (C6,C7,C8 vs. N4,N5,N6)
	13.8 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3)	4.0 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3)	5.9 (C6,C9,C10 vs. N4,N5,N6)

**TEG<sub>Phen</sub>TEG (G8) vs. [(TEG<sub>Phen</sub>TEG)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (G9)**

Das Bisguanidin TEG<sub>Phen</sub>TEG (**G8**) (siehe **Abb. 78**, links) geht auf J. Ortmeier zurück und kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Seine Elementarzelle wird durch die Parameter  $a = 9.345(2)$ ,  $b = 16.989(4)$ ,  $c = 18.413(4)$  Å und  $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$  definiert. Sein ebenfalls von J. Ortmeier synthetisierter monomerer Kupfer-Komplex [(TEG<sub>Phen</sub>TEG)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (**G9**) (siehe **Abb. 78**, rechts) kristallisiert auch orthorhombisch allerdings in der Raumgruppe Pna2<sub>1</sub>. Die Parameter seiner Elementarzelle belaufen sich auf  $a = 23.863(3)$ ,  $b = 12.060(1)$ ,  $c = 15.911(1)$  Å und  $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ .



**Abb. 78:** Molekülstrukturen von **G8** (links) und **G9** (rechts).

Ähnlich wie die dimeren Kupfer-Komplexe **G5** und **G7** verfügt auch [(TEG<sub>Phen</sub>TEG)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] (**G9**) über zwei räumlich voneinander getrennten Koordinationsstellen, an denen jeweils ein Molekül CuCl<sub>2</sub> bindet. Die Stickstoff-Atome des Phenanthrolin-Ringes stellen zusammen mit den Chloriden des CuCl<sub>2</sub> eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie her. Das andere CuCl<sub>2</sub>-Molekül wird durch seine eigenen Chloride und zwei Imin-Stickstoffe zweier benachbarter TEG-Gruppen tetraedrisch koordiniert (siehe **Abb. 78**, rechts). Aufgrund der Koordination von CuCl<sub>2</sub> haben sich die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Imin</sub>-Bindungen im Vergleich zu dem Liganden **G8** mit Werten von 1.361(5) (C1-N1) und 1.350(5) (C10-N4) um rund 0.060 bzw. rund 0.090 Å deutlich verlängert. Sie unterscheiden sich kaum von ihren C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen, was für eine Delokalisation der zuvor in **G8** noch lokalisierten Guanidin-Doppelbindung spricht. Der Delokalisationsparameter  $\rho$  wird für beide TEG-Gruppen mit 1.01 (N1,N2,N3) bzw. 1.00 (N4,N5,N6) ermittelt und unterstreicht damit die Delokalisation der Doppelbindung über das gesamte Guanidin-System. Die trigonale Planarität der zentralen C-Atome C1 und C10 wird an ihren Bindungswinkeln von  $120 \pm 2^\circ$  und ihren sehr kleinen N<sub>3</sub>-Ebenenabständen von

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

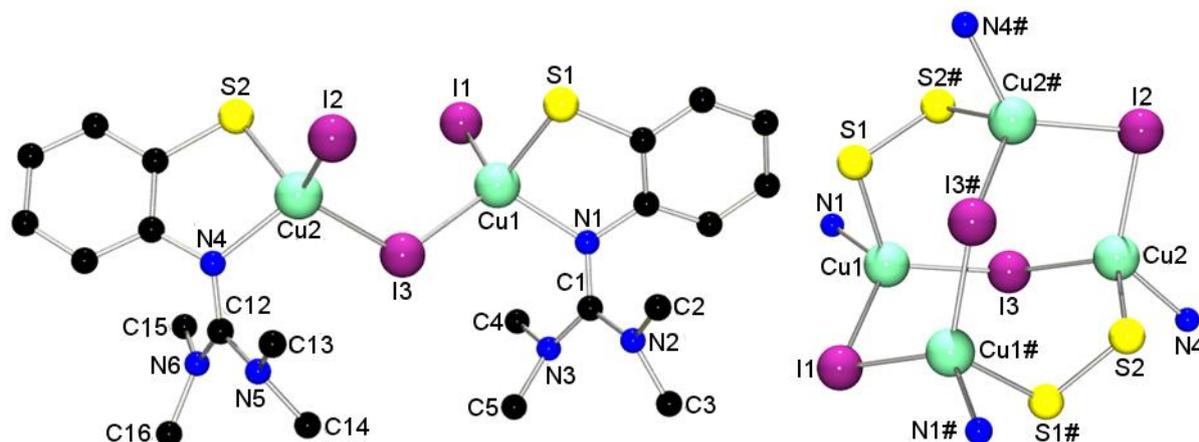
0.005 für C1 und 0.001 Å für C10 deutlich. Der Effekt ist stärker ausgeprägt als in der Ausgangsverbindung **G8**. Höchst wahrscheinlich die beeinflussen die sterischen Repulsionen des Phenanthrolin-Ringes auf der einen Seite und des koordinierten CuCl<sub>2</sub> auf der anderen Seite die die Planarität der zentralen C-Atome. Die N<sub>Amin</sub>-Atome verfügen pro TEG-Gruppen über ein N<sub>Amin</sub> mit C<sub>3</sub>-Ebenenabständen von 0.014 (N3) und 0.029 Å (N6), sowie eines, das stärker pyramidalisiert ist (N2: 0.126 und N5: 0.184 Å). Die Diethylamino-Gruppen von N3 und N6 sind zu dem Phenanthrolin-Ring hin ausgerichtet und befinden sich damit in der „Repulsions-Klammer“ von diesem und des CuCl<sub>2</sub>. Dahingegen zeigen die Diethylamino-Gruppen von N2 und N5 vom Phenanthrolin-Ring weg und stehen nur unter dem Einfluss der sterischen Ansprüchen der benachbarten Diethylamino-Gruppe sowie des koordinierten CuCl<sub>2</sub>. Die Torsionswinkel, hervorgerufen durch die Ethyl-Substituenten der N<sub>Amin</sub>-Atome, verhalten sich ähnlich ambivalent. Sie belaufen sich auf der einen Seite auf rund 16 und auf der anderen Seite auf rund 47 °, je nach Orientierung der Ethyl-Substituenten (vgl. **Tab. 18**).

**Tab. 18:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der TEG-Gruppen in **G8** und **G9**.

Bindungslängen [Å]	TEG <sub>Phen</sub> TEG ( <b>G8</b> )	[(TEG <sub>Phen</sub> TEG)Cu <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] ( <b>G9</b> )
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.302(8) (C1-N1) 1.259(8) (C10-N4)	1.361(5) (C1-N1) 1.350(5) (C10-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.370(8) (C1-N2) 1.378(8) (C1-N3) 1.352(8) (C10-N5) 1.390(8) (C10-N6)	1.346(5) (C1-N2) 1.358(5) (C1-N3) 1.345(5) (C10-N5) 1.353(5) (C10-N6)
ρ	0.95 (N1,N2,N3) 0.92 (N4,N5,N6)	1.01 (N1,N2,N3) 1.00 (N4,N5,N6)
<b>Bindungswinkel [°]</b>		
N-C <sub>Gua</sub> -N	117.8(6) (N1-C1-N2) 115.8(6) (N2-C1-N3) 126.3(6) (N3-C1-N1) 118.8(6) (N4-C10-N5) 115.6(6) (N5-C10-N6) 125.5(6) (N6-C10-N4)	117.5(4) (N1-C1-N2) 121.3(4) (N2-C1-N3) 121.1(4) (N3-C1-N1) 119.8(4) (N4-C10-N5) 119.1(4) (N5-C10-N6) 121.2(4) (N6-C10-N4)
<b>Ebenenabstände [Å]</b>		
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.012 (N1,N2,N3) 0.029 (N4,N5,N6)	0.005 (N1,N2,N3) 0.001 (N4,N5,N6)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.148 (C1,C2,C4) 0.129 (C1,C6,C8) 0.028 (C10,C11,C13) 0.048 (C10,C15,C17)	0.126 (C1,C2,C4) 0.014 (C1,C6,C8) 0.184 (C10,C11,C13) 0.029 (C10,C15,C17)
<b>Torsionswinkel [°]</b>		
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	19.0 (C1,C2,C4 vs. N1,N2,N3) 44.5 (C1,C6,C8 vs. N1,N2,N3) 13.7 (C10,C11,C13 vs. N4,N5,N6) 50.0 (C10,C15,C17 vs. N4,N5,N6)	21.2 (C1,C2,C4 vs. N1,N2,N3) 32.0 (C1,C6,C8 vs. N1,N2,N3) 27.2 (C10,C11,C13 vs. N4,N5,N6) 33.4 (C10,C15,C17 vs. N4,N5,N6)

**TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG (G3) vs. [(TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] (G10)**

Der von A. NEUBA synthetisierte inversionssymmetrische, dimere Kupfer-Komplex [(TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] (**G10**) (siehe **Abb. 79**, links) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Parameter  $a = 24.793(4)$ ,  $b = 14.622(2)$ ,  $c = 19.651(3)$  Å und  $\beta = 119.0(1)^\circ$  definieren seine Elementarzelle.



**Abb. 79:** Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von **G10** (links). Direkte Ligandensphäre der Cu-Atome von **G10** (rechts).

Der Disulfidbisguanidin-Ligand verfügt über zwei benachbarte Koordinationsstellen. Das einwertige Kupfer-Ion wird tetraedrisch durch ein eigenes Iodid, ein Iodid eines in direkter Nachbarschaft koordinierten CuI-Moleküls, ein N<sub>min</sub>-Atom einer TMG-Gruppe, sowie einem Schwefel-Atom der Disulfidbrücke koordiniert. Auf diese Weise sind zwei CuI-Moleküle an einen Disulfidbisguanidin-Liganden angebunden. Der zweite Ligand verfügt über dasselbe Koordinationsmuster, ist jedoch um 90° zu dem ersten verdreht und mit diesem über zwei  $\mu_2$ -verbrückende Iod-Atome verbunden. Dadurch konstruieren die Schwefel-, die Kupfer- und die Iod-Atome ein adamantanähnliches Gerüst mit Siebenringen anstatt den üblichen Sechsringen (siehe **Abb. 79**, rechts). Die C<sub>Gua</sub>-N<sub>min</sub>-Bindungen der beiden TMG-Gruppen haben sich durch die Koordination von CuI im Vergleich zu dem Liganden **G3** nur unwesentlich von 1.304(2) zu 1.315(5) (C1-N1) und von 1.300(2) zu 1.323(5) Å verändert. Sie sind jedoch kürzer als die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen, welche untereinander ähnliche Werte um ca. 1.365 Å aufweisen. Die aus diesen Bindungslängen berechneten Delokalisationsparameter  $\rho$  ergeben Werte von 0.96 (N1,N2,N3) bzw. 0.97 (N4,N5,N6). Damit sind die Guanidin-Doppelbindungen relativ delokalisiert. Für die Delokalisation sprechen auch die trigonal planaren, zentralen C-Atome C1 und C12. Ihre Bindungswinkel entsprechen gemittelt den idealen 120°, während die Abstände zu ihren N<sub>3</sub>-Ebenen mit 0.014 (N1,N2,N3) für C1 und 0.016 Å (N4,N5,N6) für C12 besonders gering sind. Im Vergleich zu **G3** gibt es

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

keine nennenswerten Veränderungen bezüglich der Geometrien der zentralen C-Atome. Sie blieben von der Koordination unbeeinflusst. Die Pyramidalisierung der N<sub>Amin</sub>-Atome liegt mit C<sub>3</sub>-Ebenenabständen zwischen 0.085 für N2 und 0.180 Å für N3 im selben Rahmen wie bei TMG<sub>Ph</sub>SS<sub>Ph</sub>TMG (**G3**). Die TMG-Gruppen befinden sich periphär am Liganden und zeigen von den koordinierten CuI-Molekülen fort. Sowohl die Phenylringe aus dem Ligandengerüst als auch die benachbarten Dimethylamino-Gruppen üben durch ihre sterische Repulsion Einfluss auf die N<sub>Amin</sub>-Atome (N2 und N6) der den Phenylringen zugewandten Dimethylamino-Gruppen aus. Auf diese Weise tragen sie zu deren Planarität bei. Die Methyl-Substituenten der N<sub>Amin</sub>-Atome stören die für eine vollständige Konjugation nötige Planarität, indem sie die N<sub>Amin</sub>-Atome aus der idealen Ebene kippen. Die resultierenden Torsionswinkel zwischen den NC<sub>3</sub>- und den CN<sub>3</sub>-Ebenen variieren zwischen 29 und 35 ° ähnlich wie im Liganden **G3** (vgl. **Tab. 19**)

**Tab. 19:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in **G3** und **G10**.

Bindungslängen [Å]	TMG <sub>Ph</sub> SS <sub>Ph</sub> TMG ( <b>G3</b> )	[(TMG <sub>Ph</sub> SS <sub>Ph</sub> TMG) <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> I <sub>4</sub> ] ( <b>G10</b> )
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.304(2) (C1-N1) 1.300(2) (C12-N4)	1.315(5) (C1-N1) 1.323(5) (C12-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.375(2) (C1-N2) 1.365(2) (C1-N3) 1.379(2) (C12-N5) 1.367(2) (C12-N6)	1.366(5) (C1-N2) 1.368(5) (C1-N3) 1.370(5) (C12-N5) 1.358(5) (C12-N6)
$\rho$	0.95 (N1,N2,N3) 0.95 (N4,N5,N6)	0.96 (N1,N2,N3) 0.97 (N4,N5,N6)
Bindungswinkel [°]		
N-C <sub>Gua</sub> -N	125.5(2) (N1-C1-N2) 116.0(2) (N2-C1-N3) 118.4(2) (N3-C1-N1) 125.3(2) (N4-C12-N5) 115.4(2) (N5-C12-N6) 119.3(2) (N6-C12-N4)	123.7(4) (N1-C1-N2) 116.0(4) (N2-C1-N3) 120.3(4) (N3-C1-N1) 118.4(4) (N4-C12-N5) 116.4(4) (N5-C12-N6) 125.1(4) (N6-C12-N1)
Ebenenabstände [Å]		
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.016 (N1,N2,N3) 0.020 (N4,N5,N6)	0.014 (N1,N2,N3) 0.016 (N4,N5,N6)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.081 (C1,C2,C3) 0.159 (C1,C4,C5) 0.141 (C12,C13,C14) 0.166 (C12,C15,C16)	0.085 (C1,C2,C3) 0.180 (C1,C4,C5) 0.175 (C12,C13,C14) 0.096 (C12,C15,C16)
Torsionswinkel [°]		
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	34.8 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3) 23.2 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3) 36.1 (C12,C13,C14 vs. N4,N5,N6) 25.4 (C12,C15,C16 vs. N4,N5,N6)	34.6 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3) 29.1 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3) 28.5 (C12,C13,C14 vs. N4,N5,N6) 31.0 (C12,C15,C16 vs. N4,N5,N6)

### 4.3 Alkylketten-Substituenten vs. Heterocyclen

#### TMG<sub>Phen</sub>TMG (G1) vs. DMEG<sub>Phen</sub>DMEG (G6)

Obwohl es sich bei TMG<sub>Phen</sub>TMG (**G1**) um ein Bisguanidin mit Alkylsubstituenten an den N<sub>Amin</sub>-Atomen und bei DMEG<sub>Phen</sub>DMEG (**G6**) um ein Bisguanidin mit heterocyclischen Guanidin-Gruppen handelt, unterscheiden sich die beiden Verbindungen nur geringfügig voneinander. Beide Bisguanidine verfügen über kurze C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub> Bindungslängen von rund 1.294 (**G1**) und 1.284(3) Å (**G6**), die als lokalisierte Guanidin-Doppelbindung eingestuft werden können.<sup>[124]</sup> Die C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub> Bindungslängen sind mit Werten von 1.374 (av) und 1.382 (av) (**G1**) bzw. 1.379(3) und 1.386(3) Å (**G6**) nahezu identisch. Aus ihnen resultieren sehr ähnliche Delokalisationsparameter  $\rho$  von 0.94 (**G1**) bzw. 0.93 (**G6**). Hinsichtlich ihrer N-C<sub>Gua</sub>-N-Bindungswinkel unterscheiden sich die Bisguanidine voneinander. Während sie in **G1** individuell nur rund  $\pm 7^\circ$  von den trigonal planaren  $120^\circ$  abweichen, ist die Abweichung im Fall von **G6** mit  $\pm 13^\circ$  fast doppelt so groß. Die größeren Abweichungen der N-C<sub>Gua</sub>-N-Bindungswinkel gehen bei der DMEG-Gruppe auf die Ringspannung des Fünfringes zurück, die den Bindungswinkel von N<sub>Amin</sub>-C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub> mit  $107.5(2)^\circ$  besonders spitz gestaltet. Dass einer der äußeren Winkel mit  $132.5(2)^\circ$  (N1-C1-N2) stärker geweitet ist, geht zum einen auf eben diese Ringspannung zurück und zum anderen auf eine sterische Repulsion zwischen dem Methyl-Substituenten an dem beteiligten N<sub>Amin</sub>-Atom (N2) und dem Phenantrolin-Ring, auf den der Methyl-Substituent zeigt. Nichtsdestotrotz erfüllen die N-C<sub>Gua</sub>-N-Bindungswinkel beider Bisguanidine gemittelt den Wert von trigonal planaren  $120^\circ$ . Hinsichtlich ihrer zentralen CN<sub>3</sub>-Ebenen wird für TMG- und DMEG-Gruppe mit Ebenenabständen von maximal 0.021 (**G1**) bzw. 0.012 Å (**G6**) eine Planarität beobachtet.

Tab. 20: Zusammenfassung ausgewählter Größen der Guanidin-Gruppen in **G1** und **G6**.

Bindungslängen [Å]	TMG <sub>Phen</sub> TMG (G1)	DMEG <sub>Phen</sub> DMEG (G6)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.292(2) (C101-N11) 1.295(2) (C106-N14)	1.284(3) (C1-N1)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.376(2) (C101-N12) 1.385(2) (C101-N13) 1.373(2) (C106-N15) 1.380(2) (C106-N16)	1.379(3) (C1-N2) 1.386(3) (C1-N3)
$\rho$	0.94 (N11,N12,N13) 0.94 (N14,N15,N16)	0.93 (N1,N2,N3)
Bindungswinkel [°]		
N-C <sub>Gua</sub> -N	126.9(2) (N11-C101-N12) 113.7(2) (N12-C101-N13) 119.4(2) (N13-C101-N11) 126.6(2) (N14-C106-N15) 114.4(2) (N15-C106-N16) 119.0(2) (N16-C106-N17)	132.5(2) (N1-C1-N2) 107.5(2) (N2-C1-N3) 120.0(2) (N3-C1-N1)

## 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

Fortsetzung **Tab. 20**: Zusammenfassung ausgewählter Größen der Guanidin-Gruppen in **G1** und **G6**.

Ebenenabstände [Å]	TMG <sub>Phen</sub> TMG (G1)	DMEG <sub>Phen</sub> DMEG (G6)
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.021 (N11,N12,N13) 0.004 (N14,N15,N16)	0.012 (N1,N2,N3)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.167 (C101,C102,C103) 0.220 (C101,C104,C105) 0.055 (C106,C107,C108) 0.262 (C106,C109,C110)	0.267 (C1,C2,C3) 0.310 (C1,C4,C5)
Torsionswinkel [°]		
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	28.4 (C101,C102,C103 vs. N11,N12,N13) 31.8 (C101,C104,C105 vs. N11,N12,N13) 34.2 (C106,C107,C108 vs. N14,N15,N16) 29.2 (C106,C109,C110 vs. N14,N15,N16)	13.2 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3) 13.8 (C1,C4,C5 vs. N1,N2,N3)

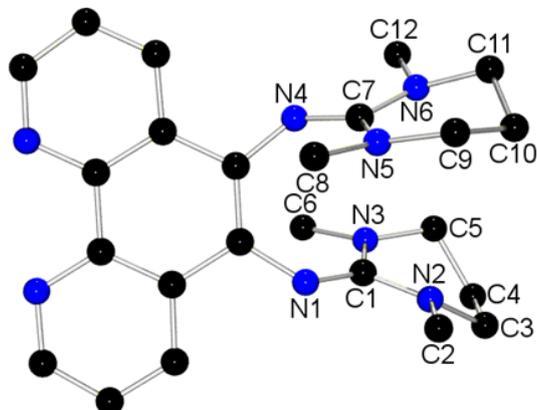
Die peripheren N<sub>Amin</sub>-Atome sind dahingegen deutlich pyramidalisiert. Die größte Verzerrung wird mit einem C<sub>3</sub>-Ebenenabstand von 0.310 Å in der heterocyclischen Guanidin-Gruppe DMEG von **G6** festgestellt. Aufgrund der Ringspannung kann sich der heterocyclische Fünfring, der einen Teil der zentralen CN<sub>3</sub>-Ebene darstellt, nicht planar orientieren, sodass es zur deutlichen Pyramidalisierung einiger der beteiligten Atome kommt. Auf diese Weise wird bereits ein großer Anteil der sterischen Repulsion, die die Methyl-Substituenten an den N<sub>Amin</sub>-Atomen erzeugen, abgebaut. Aus diesem Grund sind die Torsionswinkel zwischen den NC<sub>3</sub>-Ebenen und der zentralen CN<sub>3</sub>-Ebene von **G6** mit rund 13 ° weniger stark ausgeprägt, als in **G1**. Dort sind die N<sub>Amin</sub>-Atome zum Teil weniger stark pyramidalisiert, sind jedoch Teil einer größeren Torsion, die von 28 bis 34 ° rangiert (**G1**) (vgl. **Tab. 20**).

### TEG<sub>Phen</sub>TEG (G8) vs. DMPG<sub>Phen</sub>DMPG (G11)

Das Bisguanidin DMPG<sub>Phen</sub>DMPG (**G11**) (siehe **Abb. 80**) wurde von J. ORTMEYER synthetisiert und kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc. Die Parameter a = 15.950(4), b = 8.064(2), c = 17.066(4) Å und β = 91.2(1) ° beschreiben seine Elementarzelle. Ähnlich wie bei den Bisguanidinen **G1** und **G6** unterscheiden sich die Guanidin-Gruppen von TEG<sub>Phen</sub>TEG (**G8**) und DMPG<sub>Phen</sub>DMPG (**G11**) nur geringfügig voneinander. Sowohl ihre C<sub>Gua</sub>-N<sub>Imin</sub>-Bindungen mit 1.301 (av) als auch ihre C<sub>Gua</sub>-N<sub>Amin</sub>-Bindungen mit 1.371 (av) (**G8**) bzw. 1.373 Å (av) (**G11**) sind gleich. Lediglich die zweite C<sub>Gua</sub>-N<sub>Imin</sub>-Bindung von **G8** springt mit 1.259(8) Å (C10-N4) aus diesem Rahmen. Diese kürzere Bindung könnte auf den großen sterischen Stress zurückgehen, der in dieser Verbindung aufgrund der ausladenden Ethyl-Substituenten an den N<sub>Amin</sub>-Atomen der TEG-Gruppen vorherrscht. Um einen maximal möglichen Abstand nicht nur zwischen den Ethyl-Substituenten ein und derselben, sondern

## 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

auch zwischen den Ethyl-Substituenten der benachbarten TEG-Gruppen und dem Phenanthrolin-Ring zu gewährleisten, fällt diese Bindung gewissermaßen aus Raummangel kürzer aus. Aus diesem Grund werden Delokalisationsparameter von 0.95 und 0.92 für **G8** ermittelt, die sich fast mit denen von **G11** decken (vgl. **Tab. 21**).



**Abb. 80:** Molekülstruktur von DMPG<sub>Phen</sub>DMPG (**G11**).

Die N-C<sub>Gua</sub>-N-Bindungswinkel ähneln sich ebenfalls, da sie nur um  $\pm 6$  (**G8**) bzw.  $\pm 7^\circ$  (**G11**) von den ideal trigonal planaren  $120^\circ$  abweichen. Die Ringspannung des heterocyclischen Sechsrings der DMPG-Gruppe ist weniger stark ausgeprägt als in dem Fünfring der DMEG-Gruppe (**G6**), sodass die Bindungswinkel nicht auf dieselbe Weise verzerrt werden. Die geringere Ringspannung wirkt sich zudem positiv auf die Pyramidalisierung der peripheren N<sub>Amin</sub>-Atome aus, die rund  $0.161 \text{ \AA}$  kleiner ist als in **G6**. Die Bisguanidine TEG<sub>Phen</sub>TEG (**G8**) und DMPG<sub>Phen</sub>DMPG (**G11**) folgen im Allgemeinen dem Trend, dass mit zunehmender Pyramidalisierung der N<sub>Amin</sub>-Atome, die Torsionswinkel zwischen den NC<sub>3</sub>-Ebenen und der zentralen CN<sub>3</sub>-Ebene abnehmen. Im Fall der sterisch anspruchsvollen Ethyl-Substituenten der TEG-Gruppe überschreibt der sterische Stress diesen Trend und weist für stark pyramidalisierte N<sub>Amin</sub>-Atome große Torsionswinkel auf bzw. für nahezu planare N<sub>Amin</sub>-Atome kleine Torsionswinkel. Der Ebenenabstand von N5 aus **G8** beträgt zum Beispiel  $0.028 \text{ \AA}$  (C10,C11,C13) und geht mit einer Torsion von nur  $13.7^\circ$  zu der zentralen CN<sub>3</sub>-Ebene einher.

**Tab. 21:** Zusammenfassung ausgewählter Größen der Guanidin-Gruppen in **G8** und **G11**.

Bindungslängen [Å]	TEG <sub>Phen</sub> TEG ( <b>G8</b> )	DMPG <sub>Phen</sub> DMPG ( <b>G11</b> )
C <sub>Gua</sub> -N <sub>imin</sub>	1.302(8) (C1-N1)	1.299(4) (C1-N1)
	1.259(8) (C10-N4)	1.301(4) (C7-N4)
C <sub>Gua</sub> -N <sub>Amin</sub>	1.370(8) (C1-N2)	1.380(4) (C1-N2)
	1.378(8) (C1-N3)	1.362(4) (C1-N3)
	1.352(8) (C10-N5)	1.365(4) (C7-N5)
	1.390(8) (C10-N6)	1.383(4) (C7-N6)
$\rho$	0.95 (N1,N2,N3)	0.95 (N1,N2,N3)
	0.92 (N4,N5,N6)	0.95 (N4,N5,N6)

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

Fortsetzung **Tab. 21**: Zusammenfassung ausgewählter Größen der Guanidin-Gruppen in **G8** und **G11**.

<b>Bindungswinkel [°]</b>	<b>TEG<sub>Phen</sub> TEG (G8)</b>	<b>DMPG<sub>Phen</sub> DMPG (G11)</b>
N-C <sub>Gua</sub> -N	117.8(6) (N1-C1-N2)	118.0(3) (N1-C1-N2)
	115.8(6) (N2-C1-N3)	114.2(3) (N2-C1-N3)
	126.3(6) (N3-C1-N1)	127.7(3) (N3-C1-N1)
	118.8(6) (N4-C10-N5)	126.0(3) (N4-C7-N5)
	115.6(6) (N5-C10-N6)	117.3(3) (N5-C7-N6)
	125.5(6) (N6-C10-N4)	116.7(3) (N6-C7-N4)
<b>Ebenenabstände [Å]</b>		
C <sub>Gua</sub> von N <sub>3</sub>	0.012 (N1,N2,N3)	0.002 (N1,N2,N3)
	0.029 (N4,N5,N6)	0.014 (N4,N5,N6)
N <sub>Amin</sub> von C <sub>3</sub>	0.148 (C1,C2,C4)	0.161 (C1,C2,C3)
	0.129 (C1,C6,C8)	0.071 (C1,C5,C6)
	0.028 (C10,C11,C13)	0.147 (C7,C8,C9)
	0.048 (C10,C15,C17)	0.132 (C7,C11,C12)
<b>Torsionswinkel [°]</b>		
NC <sub>3</sub> vs. CN <sub>3</sub>	19.0 (C1,C2,C4 vs. N1,N2,N3)	21.2 (C1,C2,C3 vs. N1,N2,N3)
	44.5 (C1,C6,C8 vs. N1,N2,N3)	12.2 (C1,C5,C6 vs. N1,N2,N3)
	13.7 (C10,C11,C13 vs. N4,N5,N6)	8.9 (C7,C8,C9 vs. N4,N5,N6)
	50.0 (C10,C15,C17 vs. N4,N5,N6)	6.2 (C7,C11,C12 vs. N4,N5,N6)

Zusammenfassend lassen sich bei dem Vergleich zwischen unprotonierten und protonierten Guanidin-Gruppen einige Veränderungen feststellen. Eine Protonierung der Guanidin-Gruppen erfolgt an den lewis-basischen N<sub>imin</sub>-Atomen. Über das freie Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms wird das Proton mittels Einfachbindung angebunden. Im Zuge dieser Bindungsbildung verringert sich die Elektronendichte an dem N<sub>imin</sub>-Atom. Dadurch wird die Bindung zu dem zentralen C-Atom C<sub>Gua</sub> der Guanidin-Gruppe länger. Eine lokalisierte C=N-Doppelbindung entspricht etwa 1.27 Å, während für eine C-N-Einfachbindung ein Wert von ca. 1.49 Å gilt.<sup>[124]</sup> Das bedeutet für die C-N-Bindungen der protonierten Guanidine (C-N: ca. 1.35 Å), dass ihre ehemals lokalisierte Guanidin-Doppelbindung ebenso wie die positive Ladung über das gesamte Guanidin-System delokalisiert ist (Y-Konjugation).<sup>[125]</sup> Sofern sich ein unprotoniertes N<sub>imin</sub>-Atom einer weiteren Guanidin-Gruppe in direkter Nachbarschaft befindet, kann es zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung kommen, welche das eigentlich unprotonierte N<sub>imin</sub>-Atom auf ähnliche Weise beeinflusst, wie das Protonierte. Auf das zentrale C-Atom C<sub>Gua</sub> der Guanidin-Gruppe nimmt die Protonierung nur geringen Einfluss. Die individuelle Streuung der N-C<sub>Gua</sub>-N-Bindungswinkel nimmt um 120 ° ab. Im Mittel erreichen sie jedoch 120 °. Die Änderung der Bindungswinkel geht möglicherweise auf Wasserstoffbrückenbindungen des Protons zu den N<sub>Amin</sub>-Atomen zurück, die den Abstand zwischen den betroffenen Atomen verkürzen und dabei die entsprechenden Bindungswinkel vergrößern bzw. verkleinern. An der Planarität von C<sub>Gua</sub> ändert sich nichts.

#### 4 Guanidin-Gruppen: Delokalisationsverhalten

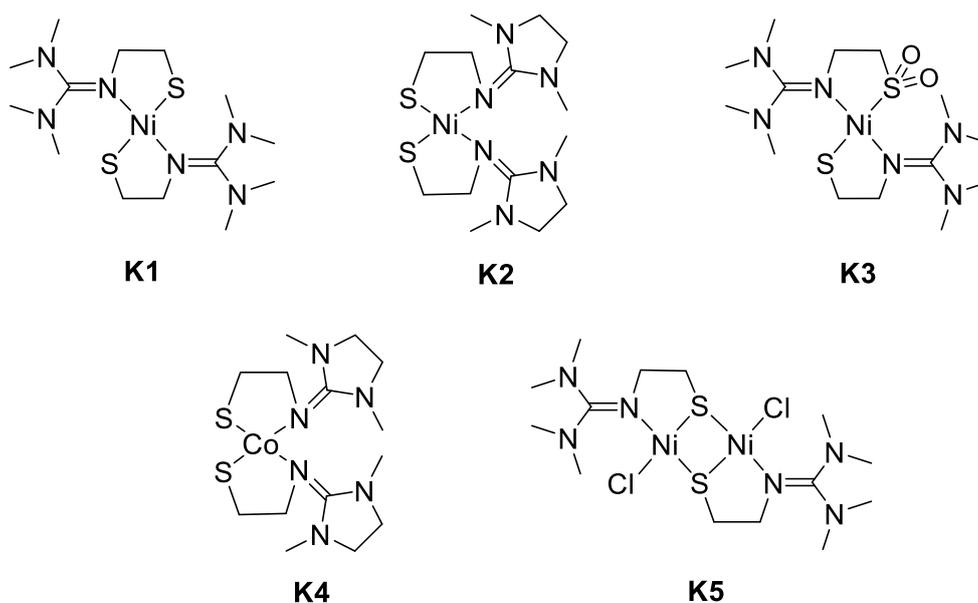
---

Es ist das Zentrum der Delokalisation, die durch die Protonierung zugenommen hat. Dies wird in der zunehmenden Planarität der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome sichtbar. Um eine vollständige Delokalisation zu gewährleisten, müssen die an der zentralen  $CN_3$ -Ebene beteiligten Atome Planarität aufweisen, um eine Konjugation zu ermöglichen. Die Planarität der peripheren  $N_{\text{Amin}}$ -Atome wird jedoch zusätzlich durch sterischen Stress beeinflusst. Die sterische Repulsion ihrer Substituenten untereinander oder zu benachbarten Teilen der Verbindung können sie zur Planarität oder zur Pyramidalisierung zwingen, um den räumlichen Anforderungen gerecht zu werden. Aus ihnen heraus entstehen Verdrillungen der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome gegen die zentrale  $CN_3$ -Ebene, die im Fall einer Protonierung geringeren Schwankungen unterworfen sind. Die Komplexbildung durch die  $N_{\text{Imin}}$ -Atome der Guanidin-Gruppen hat ähnliche Auswirkung auf diese wie eine Protonierung. Die Koordination des Übergangsmetalle wird durch das freie Elektronenpaar des  $N_{\text{Imin}}$ -Atoms ermöglicht, woraufhin sich die Elektronendichte an ihm verringert. In Folge dessen verlängert sich die  $C_{\text{Gua}}-N_{\text{Imin}}$ -Bindung von Werten, die für eine lokalisierte Doppelbindung sprechen, hin zu Werten, die sich als delokalisierte Doppelbindung interpretieren lassen.<sup>[124]</sup> Darüber hinaus erzeugt der räumliche Aufbau der Komplexe durch verschiedene Elemente seiner Struktur sterische Repulsion, wie z. B. durch den Phenantrolin-Ring, das koordinierte Übergangsmetall oder die benachbarte Guanidin-Gruppe. Je nach Arrangement dieser Elemente zeichnen sich die peripheren  $N_{\text{Amin}}$ -Atome durch Planarität oder Neigung zur Pyramidalisierung aus. Der sterische Stress ist es auch, der die Torsionswinkel zwischen den  $NC_3$ -Ebenen und der  $CN_3$ -Ebene der Guanidin-Gruppen innerhalb von Komplexen minimal verringert. Es mangelt schlichtweg an Platz für stärkere Verdrillungen. Hinsichtlich des Verhaltens von Guanidinen mit Alkylketten-Substituenten („offene“ Guanidine) und solchen, die Teil eines Heterocyclen („geschlossene“ Guanidine) sind, wird auf den ersten Blick erwartet, dass sie sich aufgrund ihrer strukturellen Unterschiede einander unähnlich sind. Aufgrund der Ringspannung der Heterocyclen (DMEG, DMPG) ist eine Einschränkung in der räumlichen Ausrichtung der am Heterocyclen beteiligten Atome zu erwarten. Wenngleich die Ringspannung Einfluss auf  $N_{\text{Amin}}-C_{\text{Gua}}-N_{\text{Amin}}$ -Bindungswinkel nimmt, so ist die Abweichung zu „offenen“ Guanidinen relativ gering. Bezüglich der Pyramidalisierung der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome lässt sich feststellen, dass sie in „geschlossenen“ Guanidinen etwas stärker ausgeprägt ist. Aufgrund der Ringspannung ist eine ebene Ausrichtung der Heterocyclen energetisch ungünstiger, sodass einige der ringbildenden Atome ober- oder unterhalb einer ebenen Orientierung liegen. Vom Fünfring in DMEG zum Sechsring in DMPG nimmt die Pyramidalisierung mit sinkender Ringspannung ab. Im Allgemeinen verfügen die „geschlossenen“ Guanidine hinsichtlich der Torsionswinkel zwischen  $NC_3$ -Ebenen und zentraler  $CN_3$ -Ebene über kleinere Werte. Doch je kompakter und sterisch anspruchsvoller die Verbindungen aufgebaut sind, desto stärker wird die sterische Repulsion Einfluss auf Bindungswinkel, Planaritäten und Torsionswinkel nehmen.

## 5 Zusammenfassung

Die Bioanorganische Chemie hat sich unter anderem der Erforschung von bioanorganischen Verbindungen wie zum Beispiel den Metalloenzymen verschrieben, die nicht nur aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften Wissenschaftler seit ihrer Entdeckung faszinieren. Da sich die Beobachtung solcher Verbindungen *in natura* oft als schwierig oder gar unmöglich erweist, sind sie doch oft nur ein Glied in einer ganzen Kette von Reaktionsprozessen, werden aus kleineren Bausteinen Modellverbindungen synthetisiert in der Hoffnung grundlegende Erkenntnisse bezüglich ihrer biologischen Vorbilder abzuleiten. Dieser Arbeit befasst sich mit der grundlegenden Erforschung von Nickel- und Cobaltkomplexen mit thiolat- und guanidinhaltiger Ligandensphäre, wie sie unter anderem in dem aktiven Zentrum der Acetyl Coenzym A-Synthase von Methanogenen oder Essigsäure produzierenden Bakterien vorkommen und an der Energieversorgung des Organismus und dessen Zellaufbau beteiligt sind.<sup>[57]</sup>

Für die Synthesen werden die aus dem Arbeitskreis Henkel bereits bekannten Disulfidbisguanidine 2',2'-(Disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethyl-guanidin) ( $\text{TMG}_{\text{Et}}\text{S-})_2$  (**P1**) und N,N'-(Disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl))bis(1,3-di-methylimidazolidin-2-imin) ( $\text{DMEG}_{\text{Et}}\text{S-})_2$  (**P2**), erstmals synthetisiert von M. BERNARD, unter Verwendung von K-Selektrid mit Nickel(II)- bzw. Cobalt(II)halogeniden versetzt. Auf diese Weise konnten unter Variation der Stöchiometrie insgesamt fünf Komplexverbindungen (**K1** bis **K5**) synthetisiert werden (vgl. **Abb. 81**)



**Abb. 81:** Übersicht über die synthetisierte Ni(II)- und Co(II)-Komplexverbindungen (**K1** - **K5**).

## 5 Zusammenfassung

---

Während der praktischen Arbeiten wurden die nachfolgenden Beobachtungen gemacht. Zwar ist der zweikernige Komplex  $[\text{Ni}_2\text{Cl}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K5**) über die Auswahl der geeigneten Stöchiometrie der Edukte zugänglich, der Komplex kann jedoch ausgehend von der einkernigen Verbindung *trans*- $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K1**) unter Zusatz von abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewonnen werden. Das polare Lösungsmittel wird durch die Thiolatfunktion des Liganden nukleophil angegriffen und setzt in Folge einer Substitutionsreaktion Chlorid-Ionen frei, die in den Komplex eingebaut werden. Das Nebenprodukt dieser Substitutionsreaktion ist ein Dithioether, der sich mit Hilfe eines Massenspektrometers nachweisen lässt ( $m/z = 363.24$  für  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{S}_2^+$ ,  $\text{TMG}_{\text{Et}}\text{SCH}_2\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG} + \text{H}^+$ ). Eine derartige Reaktion ist durch DUBOC et al. bekannt, nur dass in ihrem Fall das  $\text{CH}_2$ -Fragment in die Verbindung inkorporiert wurde.<sup>[112]</sup> Des Weiteren wird beobachtet, dass der einkernige Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$  (**K1**) durch Luftsauerstoff oxidiert wird. Diese Exposition führt zu einer ligandbasierten Oxidation einer der beiden Thiolatfunktionen (-SR) hin zu einer Sulfinatgruppe (-SO<sub>2</sub>R). Dabei wechselt das Schwefelatom seine Oxidationsstufe von -II zu +II. Über ähnliche Monosulfinat-Komplexe berichten CHOHAN et al. und GRAPPERHAUS et al.<sup>[108]</sup>, die Oxidationsmittel wie z. B. Triplett-Sauerstoff ( $^3\Sigma \text{O}_2$ ), Singulett-Sauerstoff ( $^1\Delta \text{O}_2$ ) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  einsetzen. DARENSBOURG et al. beschreiben den Mechanismus der ligandbasierten Oxidation mit einer Anbindung des Sauerstoffs in Form einer Peroxo-Spezies an den Thiolat-Schwefel und einem Thiadioxiran-Übergangszustand.<sup>[110c-e]</sup>

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung der synthetisierten Komplexe. Alle Nickel-Komplexe verfügen über ein bzw. zwei  $d^8$  Ni(II)-Zentralatome, die quadratisch-planar von einer  $\text{N}_2\text{S}_2$ - (**K1-K3**) bzw. einer  $\text{NCIS}_2$ -Ligandensphäre (**K5**) koordiniert werden. Die Ni-S-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.16 bis 2.21 Å. Die Ni-N-Bindungen weisen eine Länge zwischen 1.90 und 1.95 Å auf. Der einkernige Cobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$  (**K4**) verfügt dahingegen über ein  $d^7$  Co(II)-Zentralatom und eine tetraedrische Ligandensphäre bestehend aus einem  $\text{N}_2\text{S}_2$ -Donorsatz. Spektroskopisch zeichnen sich die Nickel-Komplexe **K1**, **K2** und **K5** durch ähnliche UV/Vis-Spektren mit ligandbasierten Übergängen im Bereich von 200 bis 300 nm, Charge-Transfer-Übergänge (LMCT oder MLCT) im Bereich von 300 bis 400 nm und intensitätsschwachen, paritätsverbotenen d-d-Übergängen >400 nm, die für die Farbigkeit der Komplexe verantwortlich sind, aus. Elektrochemisch unterscheiden sich diese Komplexe kaum voneinander. Ihnen allen ist eine irreversible, ligandbasierte Oxidation von Thiolat zu Thiylradikal um -0.45 V mit anschließender Rekombination zum Disulfid gemein. Darüber hinaus lässt sich um +0.51 V die Oxidation von Ni(II)  $\rightarrow$  Ni(III), sowie eine unterschiedlich stark ausgeprägte Reduktionswelle um -2.00 V (Ni(II)  $\rightarrow$  Ni(I)) beobachten. Bei der genaueren Betrachtung der Guanidin-Gruppen der Übergangsmetallkomplexe wird

aus den temperaturvariablen NMR-Messungen von **K1** und **K2** ersichtlich, dass sich die TMG- und DMEG-Gruppen unterschiedlich verhalten, da es sich bei dem Ersteren um einen *trans*- bei dem Zweiten um einen *cis*-Komplex handelt. Während die Peaks der Protonen der Methyl-Gruppen von **K2** mit steigenden Temperaturen auf einander zu wandern und oberhalb einer Koaleszenztemperatur  $T_C = 318$  K in einander übergehen, wird eine derartige Verschmelzung der Signale nur für eine der beiden Dimethylamino-Gruppen in **K1** beobachtet. Die Protonen der Methyl-Gruppen „C“ und „D“ gehen oberhalb einer Koaleszenztemperatur von  $T_C = 268$  K ineinander über. Mit Hilfe eines Eyring-Plots kann die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  der *syn-anti*-Isomerisierung bestimmt werden (**K2**:  $\Delta G^\ddagger = 10919.76 \pm 0.15$  J/mol). Die Aktivierungsenergie ist erwartungsgemäß niedrig. Zwar erschweren Alkyl-Reste wie der  $S_{Et}$ -Spacer am Imin-Stickstoffatom die *syn/anti*-Isomerisierung aufgrund ihres elektronenschiebenden Charakters, der durch den Thiolat-Schwefel unterstützt wird, seine Auswirkung sollte aber durch die Koordination des Übergangsmetallatoms gedämpft sein. Zudem wird die C-N-Doppelbindung durch die Koordination geschwächt, wodurch die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung herabgesetzt wird.<sup>[72d]</sup> Darüber hinaus erlauben die temperaturvariablen NMR-Messungen die räumliche Orientierung des Grundgerüsts in Lösung mit den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu vergleichen unter Zuhilfenahme der  $^3J_{HH}$ -Kopplungskonstanten und der erweiterten Karplus-Beziehung nach HAASNOOT et al.<sup>[122a,127]</sup> Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass sich die räumliche Orientierung der Atome bei tiefen Temperaturen in Lösung mit der im Kristall ähnlich sind. Ihre Abweichungen bei **K1** betragen maximal  $30^\circ$  und in **K2** maximal  $12^\circ$ . Die von A. OPPERMANN durchgeführten DFT-Berechnungen bezüglich der *cis/trans*-Konformere von **K1** und **K2** sprechen sich mit Energiedifferenzen von  $\Delta E = -45.77$  kJ/mol (**K1**) und  $\Delta E = -8.57$  kJ/mol (**K2**) jeweils für ein *trans*-Konformer aus. Dass im Fall von *cis*-[Ni( $S_{Et}$ DMEG) $_2$ ] (**K2**) nur das *cis*-Konformer erhalten wird, spricht für eine kinetisch kontrollierte Reaktion, während **K1** das Produkt einer thermodynamischen Kontrolle ist. Zuletzt werden Guanidin-Gruppen ausgewählter Verbindungen im Hinblick auf ihr Delokalisationsverhalten in nicht koordinierten Liganden, protonierten Liganden und koordinierten Liganden untersucht. Im Falle einer Protonierung, die am  $N_{imin}$ -Atom der Guanidin-Gruppe erfolgt, verringert sich durch die Bindung des Protons die Elektronendichte der  $C_{Gua}-N_{imin}$ -Doppelbindung, wodurch sich die Bindung verlängert. Die positive Ladung des Protons wird über die gesamte Guanidin-Einheit delocalisiert (Y-Konjugation). Ein Beweis für die Delokalisation sind die verkürzten  $C_{Gua}-N_{amin}$ -Bindungen, die zusammen mit der  $C_{Gua}-N_{imin}$ -Bindung in den Delokalisationsparameter  $\rho$  einfließen. Erreicht er einen Wert von 1, entspricht das einer vollständigen Delokalisation. Durch die Protonierung steigt dieser Wert. Einen weiteren Hinweis auf eine zunehmende Delokalisation nach der Protonierung liefert die zu-

## 5 Zusammenfassung

---

nehmende Planarität der  $N_{\text{Amin}}$ -Atome. Nur wenn die zu der zentralen  $CN_3$ -Ebene gehörenden Atome ( $C_{\text{Gua}}$ ,  $N_{\text{Imin}}$  und  $N_{\text{Amin}}$ ) sich in einer Ebene befinden, ist eine Konjugation über ihre  $p_z$ -Orbitale möglich. Die Koordination von Übergangsmetallen durch das  $N_{\text{Imin}}$ -Atom hat einen ähnlichen Effekt, wie die Protonierung, da auch in diesem Fall die Elektronendichte verringert wird und eine Delokalisation über die gesamte Guandin-Einheit erfolgt. Wie ausgeprägt eine Delokalisation innerhalb einer Guanidin-Gruppe ist, hängt neben dem räumlichen Aufbau der Verbindung und dem daraus resultierenden sterischen Stress auf die Atome der Guandin-Gruppe auch von der Gestalt eben dieser ab. „Offene“ Guanidine mit Alkylketten als Substituenten wie z. B. TMG, TEG verfügen im Allgemeinen über ein geringeres Delokalisationsvermögen als „geschlossene“ Guanine wie z. B. DMEG. Die  $N_{\text{Amin}}$ -Atome der Ersteren neigen zu einer stärkeren Pyramidalisierung, während die Ringspannung der Zweitgenannten diesen Effekt mildert.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Synthesen wurden unter Schutzgasatmosphäre und wasserfreien Bedingungen durchgeführt, indem Schlenktechnik oder Inertgas-Handschuhboxen zum Einsatz kamen. Die wasserfreien Lösungsmittel wurden entweder von einer Trocknungsanlage *MB SPS-800* der Firma MBraun bezogen oder nach Literaturangaben<sup>[126]</sup> getrocknet, unter Argon destilliert und vor Einsatz entgast. Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Acros und TCI bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### 6.2 Analytische und spektroskopische Methoden

#### **NMR-Spektroskopie:**

Mit dem Kernresonanzspektrometer *Avance* (500 MHz/125 MHz) der Firma Bruker wurden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Über die Signale des nichtdeuterierten Anteils der deuterierten Lösungsmittel erfolgte die Kalibrierung der  $^1\text{H}$ -Spektren. Die Kalibrierung der  $^{13}\text{C}$ -Spektren erfolgt hingegen über die Signale der deuterierten Lösungsmittel. Die für die Analyse verwendeten, deuterierten Lösungsmittel werden bei den einzelnen Spektren aufgeführt, wobei sich die in ppm angegebenen Verschiebungen auf die  $\delta$ -Skala mit TMS:  $\delta = 0$  ppm beziehen. Standardmäßig werden die Messungen bei 30 °C durchgeführt. Für temperaturvariable Messungen wird auf die verwendete Temperatur explizit verwiesen. Die Berechnungen der Diederwinkel  $\phi$  von Protonen benachbarter  $\text{CH}_2$ -Gruppen ausgehend von gemessenen  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstanten erfolgt anhand eines online zugänglichen Rechenprogramms<sup>[127]</sup>. Dem Rechenprogramm liegt eine von C. A. G. HAASNOOT, F. A. A. M. DE LEEUW und C. ALTONA aufgestellte erweiterte Karplus-Beziehung<sup>[122a]</sup> zugrunde, die einen Zusammenhang zwischen der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante  $J$  und dem Diederwinkel  $\phi$  unter Berücksichtigung des Substitutionsmusters, der funktionellen Gruppen und der Elektronegativität der Substituenten herstellt.

#### **Massenspektroskopie:**

Die ESI-Messungen wurden an einem *Synapt 2G* Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer der Firma Waters bei 3 kV und 60 °C durchgeführt. Für die CI-Messungen kam das Sektorfeld Massenspektrometer *DFS* der Firma Thermo Scientific zum Einsatz. Die Proben

## 6 Experimenteller Teil

---

wurden mittels Chemischer Ionisation (CI) mit 150 eV bei einer Quelltemperatur von 120 °C ionisiert.

### **Elementaranalyse:**

Mit dem *vario MicroCube* der Firma Elementar wurden die Elementaranalysen durchgeführt und der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den Proben bestimmt.

### **IR-Spektroskopie:**

Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer *Vertex 70* der Firma Bruker mittels Kaliumbromid-Presslingen aufgenommen.

### **UV/Vis-Spektroskopie:**

Mit dem Spektrometer *Cary 5000* von der Firma Agilent wurden die UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die bei den Messungen verwendeten Lösungsmittel sind explizit bei den Verbindungen angegeben.

### **Cyclovoltametrie:**

Die Messungen der Cyclovoltogramme erfolgte bei Raumtemperatur und unter Argon-Schutzatmosphäre mit dem Methrom-Autolab Potentiostat *PGSTAT 101* in einer Lösung, die neben dem Komplex ( $c_{\text{Komplex}} \approx 0.001 \text{ mol/L}$ )  $(n\text{-Bu})_4\text{PF}_6$  als Leitsalz enthält ( $c_{\text{Leitsalz}} = 0.1 \text{ mol/L}$ ). Das jeweilig verwendete, entgaste und getrocknete Lösungsmittel wird bei den Messungen explizit angegeben. Als Drei-Elektroden-Anordnung dient eine Platin-Arbeits-elektrode ( $d = 1 \text{ mm}$ ), eine Ag/ 0.01 M  $\text{AgNO}_3$ / MeCN-Referenzelektrode und eine Platin-Gegenelektrode. Als interner Standard wird Ferrocen verwendet, sodass die Redoxpotentiale gegenüber dem Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) angegeben werden.

### Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:

Die Messungen wurden mit einem Diffraktometer des Typs Bruker *AXS SMART APEX* bei einer Temperatur von  $-153\text{ °C}$  ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung =  $0.71073\text{ \AA}$  und Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgte mit *SAINT* und *SADABS*. Sowohl mit direkten als auch konventionellen Fouriermethoden wurden die Strukturen gelöst und alle nicht H-Atome anisotrop gegen  $F^2$  mit *SHELXTL* verfeinert. Anhand von Differenzfourier-Synthesen werden Wasserstoffatome auf idealen Lagen isotrop verfeinert.

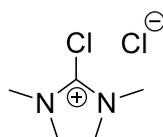
### Theoretische Rechnungen:

Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian09* durchgeführt. Eine Optimierung der Komplex-Geometrien erfolgte mit dem Basissatz *def2-TZVP* und dem Hybridfunktional *TPSSH* unter normalen Konvergenzkriterien. Die Startgeometrien entstammen dabei den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Komplexe. Die gefundenen stationären Punkte wurden mittels Frequenzberechnungen als Minima auf der Potentialhyperfläche bestätigt. Die Berechnung von IR-Spektren hilft bei der Validierung eines lokalen Minimums. Die berechneten UV/Vis-Spektren werden mit Hilfe des Programmes *GaussSum* dargestellt.

## 6.3 Synthese der Vilsmeier-Salze

### 6.3.1 Synthese von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid, TMG (V1)

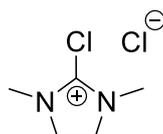
Oxalylchlorid (44.00 mL; 516.00 mmol) wird langsam bei Raumtemperatur zu Tetramethylharnstoff (12.60 mL; 103.20 mmol) in 200 mL abs. Toluol getropft. Nach vollständiger Zugabe des Oxalylchlorids wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann für 3.5 h bei  $50\text{ °C}$ . Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird dekantiert und mehrmals mit abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen (insg. 2 L). Der weiße Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 97 % (17.19 g; 100.49 mmol).



V1

### 6.3.2 Synthese von N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid, DMEG (V2)

Es wird 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon (11.20 mL; 103.20 mmol) bei Raumtemperatur in 200 mL abs. Toluol gelöst. Langsam wird Oxalylchlorid (44.00 mL; 516.00 mmol) zugetropft, für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und dann für 7 h bei 50 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird dekantiert und mehrmals mit abs. Et<sub>2</sub>O gewaschen (insg. 2 L). Der weiße Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beläuft sich auf 48 % (8.39 g; 0.050 mmol).

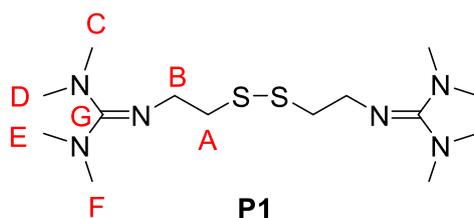


V2

## 6.4 Synthese der Bisguanidindisulfide

### 6.4.1 Synthese von 2',2'-(Disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl))bis(1,1,3,3-tetramethylguanidin) (TMG<sub>Et</sub>S)<sub>2</sub> (P1)

Cystamindihydrochlorid (2.25 g; 10.00 mmol) und Triethylamin (6.24 mL; 45.00 mmol) werden in 60 mL abs. MeCN suspendiert. Zu dieser Suspension wird langsam N,N,N',N'-Tetramethylchlorformamidiniumchlorid (3.42 g; 20.00 mmol) in 50 mL abs. MeCN gelöst hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe des Vilsmeier-Salzes wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann für 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die gelbe Lösung mit 20 mL einer Natriumhydroxid-Lösung (1.80 g; 45.00 mmol) versetzt. Das Lösungsmittel und Triethylamin werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL einer Kaliumhydroxid-Lösung (10.10 g; 180.00 mmol) aufgenommen. Das Produkt wird dreimal mit je 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es ergibt sich ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 96 % (3.34 g; 9.58 mmol).



P1

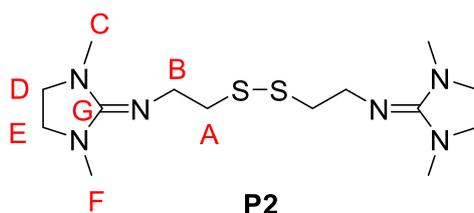
**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]):** 2.53 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ , C und D); 2.62 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ , E und F); 2.72 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ , A); 3.28 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ , B).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]):** 38.7 ( $\text{CH}_3$ , c und d), 39.5 ( $\text{CH}_3$ , e und f), 42.4 ( $\text{CH}_2$ , a), 48.9 ( $\text{CH}_2$ , b), 160,7 ( $\text{C}_q$ , g).

**Masse:** CI-MS ( $m/z$  (%)): 349.2 (35) [ $\text{M}^+\text{+H}$ ], 251.1 (26), 174.1 (16) [ $\text{TMG}_{\text{Et}}\text{S}$ ], 58.0 (45), 56.9 (76).

#### 6.4.2 Synthese von N,N'-(Disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl))bis(1,3-dimethylimidazolidin-2-imin) (DMEG<sub>Et</sub>S)<sub>2</sub> (P2)

Cystamindihydrochlorid (4.50 g; 20.00 mmol) und Triethylamin (12.48 mL; 90.00 mmol) werden in 60 mL abs. MeCN suspendiert. N,N,N',N'-Dimethylethylenchlorformamidiniumchlorid (6.76 g; 40.00 mmol) wird in 50 mL abs. MeCN gelöst bei Raumtemperatur zu der Suspension hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe des Vilsmeier-Salzes wird für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann für 3 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die gelbe Lösung mit 20 mL einer Natriumhydroxid-Lösung (3.60 g; 90.00 mmol) versetzt und sowohl das Lösungsmittel als auch Triethylamin im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 50 mL einer Kaliumhydroxid-Lösung (11.22 g; 200.00 mmol) aufgenommen und dreimal mit je 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute beträgt 78 % (5.38 g; 15.62 mmol).



**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]):** 2.62 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ , C + F); 2.69 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ , A); 3.00 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ , D und E); 3.50 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ , B).

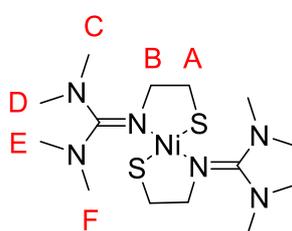
**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 30 °C,  $\delta$  [ppm]):** 31.4 ( $\text{CH}_3$ , C und F), 42.4 ( $\text{CH}_2$ , A), 44.9 ( $\text{CH}_2$ , D und E), 47.4 ( $\text{CH}_2$ , B), 157.6 ( $\text{C}_q$ , G).

**Masse:** CI-MS ( $m/z$  (%)): 345.2 (21) [ $\text{M}^+\text{+H}$ ], 249.1 (92), 245.2 (81), 172.1 (30) [ $\text{DMEG}_{\text{Et}}\text{S}$ ], 140.1 (34), 115.1 (85), 58.0 (39), 56.9 (100).

## 6.5 Synthese der Übergangsmetallkomplexe

### 6.5.1 Synthese von *trans*-[Ni(S<sub>Et</sub>TMG)<sub>2</sub>] (K1)

Das Bisguanidindisulfid **P1** (0.42 g; 1.20 mmol) wird bei Raumtemperatur in abs. THF (3 mL) suspendiert und mit K-Selektrid (2.50 mL; 2.50 mmol) versetzt. Die Lösung wird für 10 min gerührt und daraufhin im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der weiße Feststoff wird in abs. MeCN (10 mL) aufgenommen und es wird NiCl<sub>2</sub> (0.13 g; 1.00 mmol) hinzugefügt. Es wird für 1 h refluxiert, dann heiß filtriert. Sowohl durch langsames Abkühlen der filtrierten, heißen Lösung, als auch durch Gasphasendiffusion der eingengten Mutterlauge mit abs. Et<sub>2</sub>O werden violette Kristalle mit einer Ausbeute von 59 % (0.24 g; 0.60 mmol) erhalten.



K1

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]):** 1.68 (s, broad, 4H, CH<sub>2</sub>, A); 2.55 (s, 12H, CH<sub>3</sub>, C und D); 2.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, E); 3.01 (s, broad, 4H, CH<sub>2</sub>, B); 3.90 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, F).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, -40 °C, δ [ppm]):** 1.53 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, A); 1.69 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, A); 2.50 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, C); 2.52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, D); 2.56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, E); 2.80 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, B); 3.01 ppm (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, B); 3.80 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, F).

**IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 2922<sub>m</sub>, 2873<sub>m</sub>, 1618<sub>w</sub>, 1560<sub>vs</sub> ( $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1522<sub>s</sub> ( $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1463<sub>w</sub>, 1419<sub>m</sub>, 1388<sub>s</sub>, 1331<sub>w</sub>, 1272<sub>w</sub>, 1249<sub>m</sub>, 1063<sub>w</sub>, 1032<sub>m</sub>, 986<sub>w</sub>, 905<sub>w</sub>, 772<sub>w</sub>.

**Masse:** ESI-MS (m/z (%)): 439.2 (20) [MH<sup>+</sup>+O<sub>2</sub>], 406.2 (63) [M<sup>+</sup>], 349.2 (52) [TMG<sub>Et</sub>SS<sub>Et</sub>TMG+H<sup>+</sup>], 176.1 (100) [TMG<sub>Et</sub>S<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>].

#### Elementaranalyse von C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>NiS<sub>2</sub>:

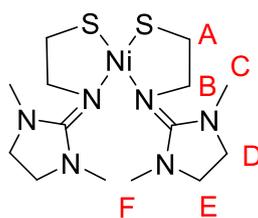
Berechnet: C 41.29, H 7.92, N 20.64, S 15.74.

Gefunden: C 41.11, H 7.68, N 20.22, S 15.40.

**UV/Vis (MeCN, λ<sub>max</sub> [nm], ε [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]):** 557 (7600), 341 (77000), 309 (120000), 265 (100000), 209 (340000).

### 6.5.2 Synthese von *cis*-[Ni(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (K2)

Bei Raumtemperatur wird das Bisguanidindisulfid **P2** (0.34 g, 1.00 mmol) in abs. THF (3 mL) suspendiert und mit K-Selektrid (2.00 mL; 2.00 mmol) versetzt. Es wird für 10 min gerührt, anschließend im HV bis zur Trockne eingeeengt. Der weiße Feststoff wird mit abs. MeCN (10 mL) aufgenommen und NiBr<sub>2</sub> (0.22 g; 1.00 mmol) hinzugefügt. Es wird für 1 h refluxiert und danach heiß filtriert. Sowohl durch langsames Abkühlen der filtrierten, heißen Lösung, als auch durch Gasphasendiffusion der eingeeengten Mutterlauge mit abs. Et<sub>2</sub>O werden dunkelviolette Kristalle mit einer Ausbeute von 40 % (0.16 g; 0.40 mmol) erhalten.



K2

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 30 °C, δ [ppm]):** 1.53 (s, broad, 4H, CH<sub>2</sub>, A); 2.79 (s, broad, 6H, CH<sub>3</sub>, C); 3.00-3.50 (m, 8H, CH<sub>2</sub>, D + E), 3.28 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, CH<sub>2</sub>, 4H, B); 4.19 (s, broad, 6H, CH<sub>3</sub>, F).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN, -40 °C, δ [ppm]):** 1.38 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, A); 1.58 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, A); 2.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, C); 2.84 (dt, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, D); 2.97 (dt, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, D); 3.19 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, B); 3.25 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 10.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, B); 3.41 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 19.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, E); 3.46 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 19.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>, E); 4.21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, F).

**IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 2908<sub>w</sub>, 2873<sub>w</sub>, 1593<sub>s</sub> ( $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1491<sub>m</sub>, 1437<sub>m</sub>, 1394<sub>m</sub>, 1286<sub>m</sub>, 1192<sub>m</sub>, 1068<sub>w</sub>, 1035<sub>m</sub>, 968<sub>m</sub>, 951<sub>m</sub>, 767<sub>m</sub>, 716<sub>m</sub>.

**Masse:** ESI-MS (m/z (%)): 632.1 (100) [M+C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NiS], 432.1 (10) [M+Li<sub>2</sub>O], 402.1 [M<sup>+</sup>], 345.2 (15) [C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>], 174.1 (10) [C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S+H<sup>+</sup>].

#### Elementaranalyse von C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>NiS<sub>2</sub>:

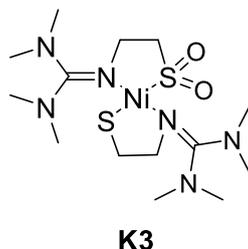
Berechnet: C 41.70, N 20.84, H 7.00, S 15.90.

Gefunden: C 41.64, N 20.61, H 7.09, S 15.48.

**UV/Vis (MeCN, λ<sub>max</sub> [nm], ε [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]):** 582 (22000), 304 (730000), 214 (2860000).

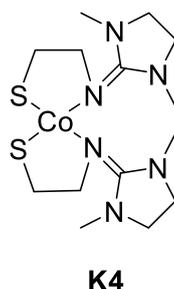
### 6.5.3 Synthese von Ni((SO<sub>2</sub>)<sub>Et</sub>TMG)(S<sub>Et</sub>TMG) (K3)

Die roten, rechteckigen Kristalle von Komplex **K3** entstehen aus einer Suspension von Komplex **K1** (0.01 g; 0.02 mmol) in Cyclohexan oder n-Hexan (2 mL), die für 2 h bei Raumtemperatur an Luft gerührt und anschließend für ca. 14 d bei 0 °C gelagert werden. Die Ausbeute beträgt < 1 %.



### 6.5.4 Synthese von [Co(S<sub>Et</sub>DMEG)<sub>2</sub>] (K4)

In abs. THF (3 mL) wird das Bisguanidindisulfid **P2** (0.42 g, 1.20 mmol) suspendiert und mit K-Selektrid (2.50 mL; 2.50 mmol) zum Thiolat reduziert. Nach 10 min Rühren wird bis zur Trockne im HV eingengt. Der weiße Feststoff wird mit abs. MeCN (10 mL) aufgenommen und mit CoCl<sub>2</sub> (0.13 g; 1.00 mmol) versetzt. Die blaue Suspension wird für 1 h refluxiert und heiß filtriert. Durch Gasphasendiffusion der eingengten Mutterlauge mit abs. Et<sub>2</sub>O werden blaue Kristalle mit einer Ausbeute von 5 % (0.02 g; 0.05 mmol) erhalten.

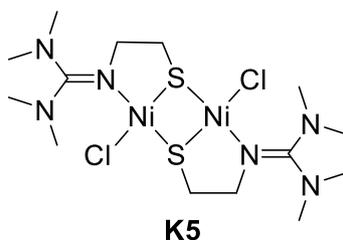


**IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):** 2929<sub>w</sub>, 2835<sub>w</sub>, 1651<sub>vs</sub> ( $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1582<sub>vs</sub> ( $\tilde{\nu}$ (C=N)), 1516<sub>s</sub>, 1479<sub>m</sub>, 1441<sub>s</sub>, 1408<sub>s</sub>, 1383<sub>s</sub>, 1344<sub>m</sub>, 1259<sub>s</sub>, 1199<sub>m</sub>, 1018<sub>m</sub>, 955<sub>m</sub>, 758<sub>w</sub>, 723<sub>w</sub>.

**UV/Vis (MeCN,  $\lambda_{\max}$  [nm],  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]):** 647 (100), 359 (700), 327 (800), 277 (2000), 254 (3000), 214 (6000).

**6.5.5 Synthese von  $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$  (K5)**

Der Komplex **K1** (0.20 g, 0.50 mmol) wird bei Raumtemperatur in abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) gelöst und mit abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  zur Gasphasendiffusion aufgesetzt. Die schwarzen Nadeln werden abfiltriert und jeweils mit 1 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Es ergibt sich eine Ausbeute von (0.12 g; 0.22 mmol) 89 % bezogen auf den eingesetzten Komplex **K1**.



**IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 2930 $_{vw}$ , 2885 $_{vw}$ , 1566 $_{vs}$  ( $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ ), 1525 $_{vs}$  ( $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ ), 1452 $_{m}$ , 1421 $_{m}$ , 1398 $_{m}$ , 1386 $_{s}$ , 1279 $_{vw}$ , 1236 $_{w}$ , 1205 $_{w}$ , 1157 $_{w}$ , 1148 $_{w}$ , 1068 $_{w}$ , 1039 $_{m}$ , 993 $_{w}$ , 899 $_{w}$ , 769 $_{w}$ , 721 $_{vw}$ .

**Elementaranalyse von  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Ni}_2\text{S}_2$ :**

Berechnet: C 31.32, N 15.65, H 6.01, S 11.94.

Gefunden: C 32.32, N 15.64, H 6.22, S 12.06.

**UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  [nm],  $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]):** 579 (3000), 420 (5000), 330 (16000), 291 (42000), 250 (58000).

## Literaturverzeichnis

- [1] a) E. I. Ochiai, *General Principles of Biochemistry of the Elements*, Plenum Press, New York, **1987**; b) J. R. R. Frausto de Silva, R. J. P. Williams, *The Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, **1991**.
- [2] J. A. Ibers, R. H. Holm, *Science*, **1980**, 209, 223-235.
- [3] K. Wieghardt, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1985**, 33, 961-963.
- [4] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2004**.
- [5] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**
- [6] B. Rosenberg, L. v. Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **1969**, 222, 385-386.
- [7] C. T. Walsh, W. H. Orme-Johnson, *Biochemistry*, **1987**, 26, 4901-4906.
- [8] W. F. McDonough, *Treatise on Geochemistry*, **2003**, 2, 547-568.
- [9] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans*, **1890**, 57, 749-753.
- [10] G. B. Diekert, E. G. Graf, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1979**, 122, 117-120.
- [11] G. B. Diekert, R. K. Thauer, *FEMS Microbiol. Lett.* **1980**, 7, 187-189.
- [12] R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2002**.
- [13] W. R. Fearon, *Biochem. J.* **1923**, 17, 84-93.
- [14] M. van Tieghem, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1864**, 58, 210.
- [15] M. P. Miquel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1890**, 111, 397.
- [16] T. Takeuchi, *J. Coll. Agric. Tokyo*, **1909**, 1, 1-14.
- [17] J. B. Sumner, *J. Biol. Chem.* **1926**, 69, 435-441.
- [18] N. E. Dixon, C. Gazzola, R. L. Bakeley, B. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4131-4133.
- [19] A. Volbeda et al. *Nature*, **1995**, 373, 580-587.

- [20] R. P. Hausinger, *Biochemistry of Nickel*, Plenum Press, New York, **1993**.
- [21] E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science*, **1995**, 268, 998-1004.
- [22] B. Manunza et al. *J. Mol. Struct.: Theochem.* **1997**, 419, 33-36.
- [23] B. Krajewska, *J. Mol. Catal. B: Enzym*, **2009**, 59, 9-21.
- [24] S. Benini et al. *Structure*, **1999**, 7, 205-216.
- [25] P. A. Karplus, M. A. Pearson, R. P. Hausinger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 330-337.
- [26] K. Wieghandt, R. Huber, T. I. Poulos, A. Messerschmidt, *Handbook of Metalloproteins*, Wiley, West Sussex, UK, **2001**.
- [27] B. Zerner et al. *Can. J. Biochem.* **1980**, 58, 1335-1344.
- [28] M. Stephenson, L. H. Stickland, *Biochem. J.* **1931**, 25, 205-214.
- [29] H. Kaserer, *Zentr. Bakt. Par. II*, **1906**, 16, 681-696.
- [30] B. Niklewski, *Zentr. Bakt. Par. II*, **1914**, 40, 430-433.
- [31] P. M. Vignais, B. Billoud, J. Meyer, *FEMS Microbiol. Rev.* **2001**, 25, 455-501.
- [32] M. Y. Darensbourg et al. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 533-561.
- [33] M. W. W. Adams, L. E. Mortensen, *Biochim. Biophys. Acta*, **1981**, 594, 105-176.
- [34] B. Bowien, H. Schlegel, *Annu. Rev. Microbiol.* **1981**, 35, 405-452.
- [35] P. M. Vignais, A. Colbeau, J. C. Willison, Y. Jouanneau, *Adv. Microb. Physiol.* **1985**, 26, 155-234.
- [36] J. Meyer, B. C. Kelley, P. M. Vignais, *Biochimie*, **1978**, 60, 245-260.
- [37] G. Fauque et al. *FEMS Microbiol. Rev.* **1988**, 54, 299-344.
- [38] R. K. Thauer, A. R. Klein, G. C. Hartmann, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3031-3042.
- [39] R. K. Thauer, *Microbiology*, **1998**, 144, 2377-2406.
- [40] J. P. Houchins, *Biochim. Biophys. Acta.* **1984**, 768, 227-255.
- [41] H. J. Evans et al. *Annu. Rev. Microbiol.* **1987**, 41, 335-361.
- [42] J. R. Benemann, N. M. Weare, *Arch. Microbiol.* **1974**, 101, 401-408.

- [43] C. Aubert, *Biochim. Biophys. Acta.* **2000**, 1476, 85-92.
- [44] E. -G. Graf, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1981**, 136, 165-169.
- [45] R. Cammack, *Nature*, **1995**, 373, 556-557.
- [46] S. P. Albracht, *Biochim. Biophys. Acta*, **1994**, 1188, 167-204.
- [47] R. K. Thauer, *Annu. Rev. Biochem.* **2010**, 79, 507-536.
- [48] S. P. Albracht, E. -G. Graf, R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1982**, 140, 311-313.
- [49] E. C. Hatchikian, M. Bruschi, J. Le Gall, *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1978**, 82, 451-461.
- [50] G. Voordouw et al. *J. Bact.* **1989**, 171, 2894-2899.
- [51] B. -H. Huynh et al. *J. Biol. Chem.* **1987**, 262, 795-800.
- [52] A. Volbeda et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12989-12996.
- [53] A. L. de Lacey et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7181-7189.
- [54] K. A. Bagley et al. *Biochemistry*, **1995**, 34, 5527-5535.
- [55] R. P. Happe et al. *Nature*, **1997**, 385, 126-126.
- [56] S. W. Ragsdale, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2004**, 39, 165-195.
- [57] a) J. G. Ferry, *Annu. Rev. Microbiol.* **1995**, 49, 305-333; b) D. R. Abbanat, J. G. Ferry, *J. Bacteriol.* **1990**, 172, 7145-7150; c) G. B. Diekert, M. Ritter, *FEBS Lett.* **1983**, 151, 41-44; d) H. L. Drake, S. -I. Hu, H. G. Wood, *J. Biol. Chem.* **1980**, 255, 7174-7180; e) S. W. Ragsdale et al. *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 2364-2369; f) H. Kaltwasser, W. Frings in J. O. Nriagu, *Nickel in the environment*, John Wiley & Sons, Inc. New York, **1980**; g) R. L. Uffen, *Enzyme Microbiol. Technol.* **1981**, 3, 197-206.
- [58] a) L. Gremer et al. *BIOspektrum*, **2001**, 5, 415-420; b) H. Dobbek et al. *Science*, **2001**, 293, 1281-1285; c) B. E. Mann, R. Motterlini, *Chem. Commun.* **2007**, 4197-4208; d) D. Bonam, S. A. Murell, P. W. Ludden, *J. Bacteriol.* **1984**, 159, 693-699; e) G. B. Diekert, M. Ritter, *J. Bacteriol.* **1982**, 151, 1043-1045; f) G. B. Diekert, E. -G. Graf, R. K. Thauer, *Arch. Microbiol.* **1979**, 122, 117-120; g) K. E. Hammel, K. L. Cornwell, G. B. Diekert, R. K. Thauer, *J. Bacteriol.* **1984**, 157, 975-978.
- [59] G. B. Diekert, R. K. Thauer, *FEMS Microbiol. Lett.* **1980**, 7, 1043-1045.

- [60] G. W. Bartholomew, M. Alexander, *Appl. Environ. Microbiol.* **1979**, *37*, 932-937.
- [61] C. L. Drennan et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *98*, 11973-11978.
- [62] S. W. Ragsdale, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3317-3337.
- [63] T. I. Doukov et al. *Science*, **2002**, *298*, 567-572.
- [64] C. Darnault et al. *Natl. Struct. Biol.* **2003**, *10*, 271-279.
- [65] a) T. C. Brunold, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 533-541; b) C. L. Drennan, T. I. Doukov, S. W. Ragsdale, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 511-515; c) P. A. Lindahl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 516-524; d) A. Volbeda, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 525-532.
- [66] a) J. A. Krzycki, L. J. Lehman, J. G. Zeikus, *J. Bacteriol.* **1985**, *163*, 1000-1006; b) O. Meyer, H. G. Schlegel, *Annu. Rev. Microbiol.* **1983**, *37*, 277-310; c) M. J. K. Nelson, J. G. Ferry, *J. Bacteriol.* **1984**, *160*, 526-532.
- [67] A. Neuba, *Dissertation*, Paderborn, **2009**.
- [68] A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349-384.
- [69] a) S. Pohl et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3473-3479; b) S. Pohl et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *311*, 106-112.
- [70] H. Wittmann, *Dissertation*, Marburg, **1999**.
- [71] S. Herres-Pawlis, *Dissertation*, Paderborn, **2005**.
- [72] a) H. R. Cristen, F. Vögtle, *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*, 2. Auflage, Otto Salle Verlag, Frankfurt a. Main, **1996**; b) Y. Yamato, S. Kojima in S. Patai, Z. Pappoport, *The chemistry of amidines and imidates*, Vol. II, John Wiley & Sons, New York, **1991**; c) V. Raab et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738-15743; d) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. D. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682-1693; e) G. Wieland, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178-2193; f) P. A. Smith, *The Chemistry of Open Chain Nitrogen Compounds*, Vol. I, Benjamin Inc., New York, **1965**; g) R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14; h) K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590-595.
- [73] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214-1226.
- [74] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609-1646.

- [75] B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, J. F. Rounsaville, G. Schulz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A12, 5. Auflage, VCH, Weinheim, **1989**.
- [76] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918-926.
- [77] a) E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427-4428; b) D. P. Fairlie et al. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1020-1028.
- [78] S. Herres-Pawlis et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879-4890.
- [79] H. Wittmann et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *8*, 1937-1948.
- [80] a) P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141; b) S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154-3156; c) I. Georgieva, N. Mintcheva, N. Trendafilova, M. Mitewa, *Vibr. Spectr.* **2001**, *27*, 153-64.
- [81] a) W. Kantlehner et al. *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108-126; b) M. Bernard, *Masterarbeit*, Paderborn, **2007**.
- [82] P. Pruszyński, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 626-629.
- [83] D. H. R. Barton et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136-1137.
- [84] H. Brederbeck, K. Brederbeck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278-2295.
- [85] E. Kühle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 18-32.
- [86] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 380-383.
- [87] K. T. Leffek, A. Jarczewski, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1238-1244.
- [88] a) W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 829-833; b) A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **2007**.
- [89] P. J. Bailey et al. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 867-871.
- [90] P. Pruszyński, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1638-1641.
- [91] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel. *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 997-1003.

- [92] a) S. Herres-Pawlis et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1089-1095; b) T. Seshadri, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2004**, E60, o401-o402.
- [93] a) V. Raab, M. Merz, J. D. Sundermeyer, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2001**, 175, 51-63; b) H. Wittmann, A. Schorm, J. D. Sundermeyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **2000**, 626, 1583-1590.
- [94] D. Maiti et al. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 88-91; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 82-85.
- [95] C. Würtele et al. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3951-3954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3867-3869.
- [96] a) A. Neuba et al. *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634, 2511-2517; b) A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634, 771-777; c) A. Neuba, O. Seewald, U. Flörke, G. Henkel, *Acta Cryst.* **2007**, E63, m2099-m2100; d) S. Herres-Pawlis et al. *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634, 295-298; e) A. Heuwing, *Dissertation*, Paderborn, **2004**; f) S. Schneider, *Dissertation*, Duisburg, **2000**; g) S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 537-546; h) P. J. Bailey et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, 985-1001.
- [97] M. P. Coles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, 9985-1001.
- [98] a) J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645-5651; b) J. Börner et al. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2362-2376.
- [99] a) T. V. Laine et al. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 487-491; b) T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 959-964.
- [100] W. Kaim, A. Behr, M. Roper, Alkene and Alkyne Oligomerization, Cooligomerization and Telomerization Reactions, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol.8, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [101] P. W. Jolly, Nickel Catalyzed Oligomerization of Alkenes and Related Reactions, in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol.8, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [102] a) M. Helldörfer, J. Backhaus, W. Milius, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 193, 59-70; b) A. Köppl, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 154, 45-53.

- [103] a) P. Hao et al. *Organometallics*, **2007**, *26*, 2439-2446; b) L. Wang et al. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 62-70; c) H. -W. Sun et al. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4196-4203.
- [104] J. Feldman et al. *Organometallics*, **1997**, *16*, 1514-1516.
- [105] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415; b) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2005-2007.
- [106] A. Neuba et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, *430*, 225-238.
- [107] a) H.-J. Himmel et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 163-171; b); H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836-845; c) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232-1245.
- [108] a) E. R. Hosler, R. W. Herbst, M. J. Maroney, S. Cohan, *Dalton Trans*, **2012**, *41*, 804-816; b) C. A. Grapperhaus, C. S. Mullins, P. M. Kozlowski, M. S. Mashuta, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2859-2866.
- [109] a) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175-183; b) J. S. Valentine, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 235-245; c) P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3511-3514; d) M. Selke, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1166-1167; e) M. Selke, C. S. Foote, W. L. Karney, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5715-5720.
- [110] a) M. T. Ashby, J. H. Enemark, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 191-197; b) M. J. Maroney et al. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1073-1076; c) M. Y. Darensbourg et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4601-4605; d) M. Y. Darensbourg et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 963-973; e) M. Y. Darensbourg et al. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4171-4172; f) G. A. Grappehaus, M. Y. Darensbourg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451-459; g) C. A. Grapperhaus et al. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1860-1866.
- [111] a) E. K. Byrne, D. S. Richeson, K. H. Theopld, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1491-1492; b) J. Ortmeyer, *Dissertation*, Paderborn, **2016**.
- [112] C. Duboc et al. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5780-5784.
- [113] M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4665-4674.

- [114] a) W. G. Zumft, P. M. H. Kroneck, *Adv. Inorg. Biochem.* **1996**, *11*, 193-221; b) S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature*, **1995**, *376*, 660-669; c) T. Soulimane et al. *EMBO J.* **2000**, *19*, 1766-1776; d) T. Tsukihara et al. *Science*, **1995**, *269*, 1069-1074; e) A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt, *Handbook of Metalloproteins, Vol.2*, John Wiley & Sons, Chichester, **2004**; f) W. Antholine et al. *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 875-881; g) J. M. Burke, J. P. Frackler jr, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3000-3009; h) M. H. M. Olsson, U. Ryde, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7866-7876; i) Y. Ueno, Y. Tachi, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12428-12429.
- [115] a) S. Bartels, R. Karcher, S. Nagel: *Lexikon der Chemie - Ligandenfeldtheorie*, <http://www.spektrum.de/lexikon/chemie/ligandenfeldtheorie/5350> (Stand: 09.10.2018); b) N. N. Greenshaw, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [116] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1968**.
- [117] a) M. Y. Darensbourg et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 963-973; b) P. J. Farmer, J. H. Reibenspies, P. A. Lindahl, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4665-4674; c) M. Kumar, G. J. Colpas, R. O. Day, M. J. Maroney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8323-8325.
- [118] a) M. Y. Darensbourg et al. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7536-7544; b) G. J. Colpas, M. Kumar, R. O. Day, M. J. Marony, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4779-4788.
- [119] a) C. A. Grapperhaus, C. S. Mullins, P. M. Kozlowski, M. S. Mashuta, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2859-2866; b) C. A. Grapperhaus, M. Y. Darensbourg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 451-459; c) M. Y. Darensbourg et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9355-9356.
- [120] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 1805-1820.
- [121] a) V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964-6971; b) A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117-120.
- [122] a) C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 2783-2792; b) J. E. Barquera-Lazada, A. Obenhuber, C. Hauf, W. Scherer, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, 4304-4315.
- [123] a) M. Gobel, T. M. Klapotke, *Chem. Commun.* **2007**, 3180-3182; b) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815-3824.

- [124] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [125] A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362-2372.
- [126] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [127] R. Stenutz, Rechenprogramm: *Generalized  $^3J_{HH}$  calculation acc. Haasnoot et al.*, <http://www.stenutz.eu/conf/haasnoot.php> (Stand: 22.06.2018)

---

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b> Ausschnitt des aktiven Zentrums der Urease nach BENINI. <sup>[24]</sup>	5
<b>Abb. 2:</b> Schematische Darstellung der im Hydrogenase-Mechanismus involvierten Komponenten nach CAMMACK. <sup>[45]</sup>	7
<b>Abb. 3:</b> Aktives Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase. <sup>[55]</sup>	8
<b>Abb. 4:</b> Aktives Zentrum der CO-Dehydrogenase. <sup>[62]</sup>	9
<b>Abb. 5:</b> Aktives Zentrum der ACS editiert nach RAGSDALE. <sup>[56]</sup>	10
<b>Abb. 6:</b> Vorgeschlagener Katalysemechanismus der ACS. <sup>[56,62]</sup>	10
<b>Abb. 7:</b> Wood-Ljungdahl Weg der autotrophen CO <sub>2</sub> - und CO-Fixierung. PFOR: Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase, MeTr: Methyltransferase, CFeSP: Corrinoides Eisen-Schwefel-Protein. <sup>[56]</sup>	11
<b>Abb. 8:</b> Strukturen von a) Kohlensäure, b) Harnstoff und c) Guanidinen	13
<b>Abb. 9:</b> Struktur und pK <sub>S</sub> -Wert (in MeCN) der Protonenschwämme: a) DBU und b) <sup>t</sup> Bu-P <sub>4</sub> . <sup>[70,73]</sup>	13
<b>Abb. 10:</b> Bildung des reaktiven Iminiums Salzes während der Vilsmeier-Reaktion.	15
<b>Abb. 11:</b> a) Cystein (Cys) und b) Methionin (Met). <sup>[2]</sup>	16
<b>Abb. 12:</b> Übersicht über Bildungs- und Umwandlungswege biologisch relevanter Schwefelverbindungen ausgehend vom Cystein. <sup>[99]</sup>	17
<b>Abb. 13:</b> Struktur des tetraedrischen [Ni(SPh) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> -Anions <sup>[88]</sup>	19
<b>Abb. 14:</b> Kondensationsarten quadratisch-planarer NiS <sub>4</sub> -Einheiten: a) <i>trans</i> , b) <i>cis</i> , c) Mischform <sup>[92,93]</sup>	20
<b>Abb. 15:</b> Ni <sub>2</sub> S <sub>6</sub> -Grundgerüst des Komplex-Anions [Ni <sub>2</sub> (S <sup>t</sup> Bu) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> . <sup>[88]</sup>	20
<b>Abb. 16:</b> Strukturen von [Ni <sub>8</sub> (S <sup>t</sup> Bu) <sub>9</sub> ] <sup>-</sup> links und [Ni <sub>5</sub> S(S <sup>t</sup> Bu) <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> rechts. <sup>[72,88,97]</sup>	21
<b>Abb. 17:</b> Schema zur Bildung des Katalysators <b>A</b> . <sup>[105a]</sup>	23
<b>Abb. 18:</b> Schema zur Olefinpolymerisation. <sup>[105a]</sup>	23

---

<b>Abb. 19:</b> Struktur von $L^1NiCl_2$ ohne H-Atome. <sup>[103a]</sup>	23
<b>Abb. 20:</b> Reaktionsschema zur Synthese des Vilsmeier-Salzes <b>V1</b> .	25
<b>Abb. 21:</b> Reaktionsschema zur Disulfid-Spaltung.	26
<b>Abb. 22:</b> Reaktionsschema zur Bildung von <i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> ).	26
<b>Abb. 23:</b> Reaktionsschema zur Bildung von <i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> ).	27
<b>Abb. 24:</b> Reaktionsschema zur Bildung des Monosulfinat-Nickelkomplexes <b>K3</b> .	27
<b>Abb. 25:</b> Vorgeschlagener Mechanismus zur Monosulfinat-Bildung nach DARENSBOURG et al. <sup>[110c-e]</sup>	28
<b>Abb. 26:</b> Besetzung der d-Orbitale bei d <sup>8</sup> -Elektronenkonfiguration im tetraedrischen und quadratisch-planaren Ligandenfeld	29
<b>Abb. 27:</b> Reaktionsschema zur Bildung von [Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K4</b> ).	30
<b>Abb. 28:</b> Reaktionsschema zur Bildung von [Ni <sub>2</sub> (S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>K5</b> ), L = S <sub>Et</sub> TMG.	31
<b>Abb. 29:</b> Molekülstruktur von <i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> ) ohne H-Atome.	32
<b>Abb. 30:</b> Molekülstruktur von <i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> ) ohne H-Atome.	34
<b>Abb. 31:</b> Molekülstruktur von [Ni((SO <sub>2</sub> ) <sub>Et</sub> TMG)(S <sub>Et</sub> TMG)] ( <b>K3</b> ) ohne H-Atome.	36
<b>Abb. 32:</b> Vergleichende Überlagerung von <b>K1</b> (intransparent) mit <b>K3</b> (transparent).	37
<b>Abb. 33:</b> Molekülstrukturen von [Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K4</b> ) ohne H-Atome. Links mit C6 auf Position C61 und rechts mit C6 auf Position C62 (siehe Text).	38
<b>Abb. 34:</b> Molekülstruktur von [Ni <sub>2</sub> (S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>K5</b> ) ohne H-Atome.	40
<b>Abb. 35:</b> Molekülstruktur des Zweikerners [Cu <sub>2</sub> (S <sub>Ph</sub> TMG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>N45</b> ). <sup>[67]</sup>	41
<b>Abb. 36:</b> Molekülstruktur des Kations [Cu <sub>6</sub> (S <sub>Ph</sub> DMEG) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> von <b>N42</b> ohne H-Atome. <sup>[67]</sup>	42
<b>Abb. 37:</b> Cu <sub>A</sub> -Zentrum aus <i>Paracoccus denitrificans</i> . <sup>[114b]</sup>	43
<b>Abb. 38:</b> Möglicher Reaktionsmechanismus der reversiblen Disulfid-Thiolat- Austauschreaktion. <sup>[67]</sup>	44
<b>Abb. 39:</b> Von ITOH beschriebene chloridinduzierte Austauschreaktion. <sup>[114h]</sup>	45

---

<b>Abb. 40:</b> Aufspaltung der d-Orbitale innerhalb eines Ligandenfeldes. <sup>[114]</sup>	46
<b>Abb. 41:</b> Theoretisches UV/Vis-Spektrum von <b>K1</b> im Bereich von 200 bis 600 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.	47
<b>Abb. 42:</b> UV/Vis-Spektrum von <i>trans</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> TMG) <sub>2</sub> ] ( <b>K1</b> ) in abs. MeCN bei einer Konzentration von $c = 1.0 \cdot 10^{-7}$ mol/L in einem Bereich von 200 – 800 nm.	48
<b>Abb. 43:</b> Ausgewählte Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von <b>K1</b> ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).	49
<b>Abb. 44:</b> Theoretisches UV/Vis-Spektrum von <b>K2</b> im Bereich von 200 bis 600 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.	50
<b>Abb. 45:</b> UV/Vis-Spektrum von <i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> ) in abs. MeCN bei einer Konzentration von $c = 1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L in einem Bereich von 200 – 600 nm.	51
<b>Abb. 46:</b> Ausgewählte Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von <b>K2</b> ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).	52
<b>Abb. 47:</b> Theoretisches UV/Vis-Spektrum von <b>K4</b> im Bereich von 200 bis 800 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.	54
<b>Abb. 48:</b> UV/Vis-Spektrum von [Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K4</b> ) in abs. MeCN bei einer Konzentration von $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einem Bereich von 200 nm - 800 nm.	54
<b>Abb. 49a:</b> Ausgewählte alpha-Spin Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von <b>K4</b> ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).	55
<b>Abb. 49b:</b> Ausgewählte beta-Spin Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von <b>K4</b> ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).	56
<b>Abb. 50:</b> Theoretisches UV/Vis-Spektrum von <b>K5</b> im Bereich von 200 bis 800 nm mittels DFT (TPPSh/def2-TZVP) mit Dispersionskorrektur.	57

---

<b>Abb. 51:</b> UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$ ( <b>K5</b> ) in abs. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei einer Konzentration von $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L in einem Bereich von 250 – 750 nm.	57
<b>Abb. 52:</b> Ausgewählte Molekülorbitale (TPPSh/def2-TZVP) von <b>K5</b> ohne H-Atome mit Energieskala (HOMO auf 0 eV gesetzt).	59
<b>Abb. 53:</b> Cyclovoltammogramm von <i>trans</i> - $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2]$ ( <b>K1</b> ) in abs. MeCN bei RT.	60
<b>Abb. 54:</b> Cyclovoltammogramm von <i>cis</i> - $[\text{Ni}(\text{S}_{\text{Et}}\text{DMEG})_2]$ ( <b>K2</b> ) in abs. MeCN bei RT.	61
<b>Abb. 55:</b> Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2(\text{S}_{\text{Et}}\text{TMG})_2\text{Cl}_2]$ ( <b>K5</b> ) in abs. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei RT.	62
<b>Abb. 56:</b> <i>Syn/anti</i> -Isomerisierung an Guanidin-Gruppen durch Rotation ( <b>A</b> ) und Inversion ( <b>B</b> ). <sup>[120]</sup>	63
<b>Abb. 57:</b> $^1\text{H-NMR}$ von <b>K1</b> bei 303 K im Bereich von 1.4 ppm bis 4.0 ppm.	65
<b>Abb. 58:</b> $^1\text{H-NMR}$ des Signals „A“ von <b>K1</b> bei verschiedenen Temperaturen T [K].	66
<b>Abb. 59:</b> a) typische L(r)-Konturkarte eines $d^8$ Ni-Komplexes ( $[\text{Ni}(\text{CH}_3)_2]$ ) in der molekularen C,Ni,C-Ebene. Schwarze Pfeile zeigen auf die Methyl-Liganden, während rote und blaue Pfeile auf Bereiche lokaler Ladungsverringerung (CD: charge depletion) bzw. lokaler Ladungskonzentration (CC: charge concentration) innerhalb der Valenzschale des Metalls zeigen. b) entsprechende L(r) Isowert-Hüllenkarte mit $L(r) = 1012 \text{ e } \text{Å}^{-5}$ . <sup>[122b]</sup>	68
<b>Abb. 60:</b> $^1\text{H-NMR}$ von <b>P1</b> bei 303 K im Bereich von 2.4 ppm bis 3.4 ppm.	69
<b>Abb. 61:</b> $^1\text{H-NMR}$ von <b>K1</b> bei 233 K im Bereich von 1.4 ppm bis 4.0 ppm.	69
<b>Abb. 62:</b> Newman-Projektionen von <b>K1</b> . <b>A:</b> gelöste Verbindung, <b>B:</b> kristalliner Komplex.	71
<b>Abb. 63:</b> $^1\text{H-NMR}$ von <b>K2</b> bei 303 K im Bereich von 1.4 ppm bis 4.6 ppm.	73
<b>Abb. 64:</b> $^1\text{H-NMR}$ von <b>P2</b> bei 303 K im Bereich von 2.4 ppm bis 3.6 ppm.	74
<b>Abb. 65:</b> $^1\text{H-NMR}$ von <b>K2</b> bei 233 K im Bereich von 0.8 ppm bis 4.4 ppm.	75
<b>Abb. 66:</b> Newman-Projektion der gelösten Verbindung <b>K2</b> entlang der $\text{C}_A\text{-C}_B$ -Achse.	76

---

<b>Abb. 67:</b> Newman-Projektion der gelösten Verbindung <b>K2</b> entlang der C <sub>D</sub> -C <sub>E</sub> -Achse.	77
<b>Abb. 68:</b> Newman-Projektionen des kristallinen Komplexes <b>K2</b> . <b>A:</b> entlang der C7-C6-Achse, <b>B:</b> entlang der C14-C13-Achse.	77
<b>Abb. 69:</b> Newman-Projektionen des kristallinen Komplexes <b>K2</b> . <b>A:</b> entlang der C3-C4-Achse, <b>B:</b> entlang der C11-C10-Achse.	78
<b>Abb. 70:</b> Eyring-Plot von <i>cis</i> -[Ni(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] <b>K2</b> .	79
<b>Abb. 71:</b> Struktur von Guanidin <b>G0</b> . <sup>[123a]</sup>	81
<b>Abb. 72:</b> Konkurrenz zwischen p-π-Konjugation und sterischer Repulsion innerhalb der Guanidin-Gruppe. Die Pfeile deuten die Abweichung von der grauen, idealen Konjugation an. <sup>[123b]</sup>	81
<b>Abb. 73:</b> Molekülstrukturen von TMG <sub>Phen</sub> TMG ( <b>G1</b> ) (links) und (TMG <sub>Phen</sub> TMG) <sup>+</sup> ( <b>G2</b> ) (rechts) ohne H-Atome bis auf H11.	82
<b>Abb. 74:</b> Molekülstrukturen von TMG <sub>Ph</sub> SS <sub>Ph</sub> TMG ( <b>G3</b> ) (oben) und (TMG <sub>Ph</sub> SS <sub>Ph</sub> TMG) <sup>2+</sup> ( <b>G4</b> ) (unten) ohne H-Atome bis auf H1.	85
<b>Abb. 75:</b> Molekülstruktur des Monomers von <b>G5</b> ohne H-Atome und CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (oben). Struktur des dimeren Komplexes (unten).	87
<b>Abb. 76:</b> Molekülstruktur von <b>G6</b> ohne H-Atome.	89
<b>Abb. 77:</b> Molekülstruktur des Monomeren von <b>G7</b> ohne H-Atome (oben). Struktur des dimeren Komplexes (unten).	90
<b>Abb. 78:</b> Molekülstrukturen von <b>G8</b> (links) und <b>G9</b> (rechts).	92
<b>Abb. 79:</b> Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von <b>G10</b> (links). Direkte Ligandensphäre der Cu-Atome von <b>G10</b> (rechts).	94
<b>Abb. 80:</b> Molekülstruktur von DMPG <sub>Phen</sub> DMPG ( <b>G11</b> ).	98
<b>Abb. 81:</b> Übersicht über die synthetisierte Ni(II)- und Co(II)-Komplexverbindungen ( <b>K1 - K5</b> ).	101

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1:</b> Ausgewählte Übergangsmetalle und ihre Funktion in Metalloproteinen. <sup>[5]</sup>	2
<b>Tab. 2:</b> Einteilung der Gruppen innerhalb der Hydrogenasen und ihre Funktion. <sup>[32]</sup>	7
<b>Tab. 3:</b> pK <sub>S</sub> -Werte der konjugierten Säure von Guanidinen in H <sub>2</sub> O und MeCN <sup>[72b,73]</sup>	14
<b>Tab. 4:</b> Ausgewählte Parameter der Verbindung <b>K1</b> .	33
<b>Tab. 5:</b> Übersicht über ausgewählte Größen in <i>cis</i> -Ni[(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K2</b> ).	35
<b>Tab. 6:</b> Zusammenfassung ausgewählter Parameter von <b>K3</b> .	37
<b>Tab. 7:</b> Zusammenfassung relevanter Größen in [Co(S <sub>Et</sub> DMEG) <sub>2</sub> ] ( <b>K4</b> ).	39
<b>Tab. 8:</b> Zusammenfassung ausgewählter Parameter des Komplexes <b>K5</b> .	41
<b>Tab. 9a:</b> Ausgewählte Abstände [Å] in den Komplexen <b>K5</b> , <b>N42</b> , <b>N45</b> und dem Cu <sub>A</sub> -Zentrum. <sup>[67,114b]</sup>	43
<b>Tab. 9b:</b> Ausgewählte Winkel [°] und Parameter in den Komplexen <b>K5</b> , <b>N42</b> , <b>N45</b> und dem Cu <sub>A</sub> -Zentrum. <sup>[67, 114b,g]</sup>	44
<b>Tab. 10:</b> Zusammenfassung der δ der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>P1</b> und <b>K1</b> .	69
<b>Tab. 11:</b> Zusammenfassung der φ und <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> ausgewählter H-Atom-Paare von <b>K1</b> .	71
<b>Tab. 12:</b> Zusammenfassung der δ der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von <b>P2</b> und <b>K2</b> .	74
<b>Tab. 13:</b> Zusammenfassung der φ und <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> ausgewählter H-Atom-Paare von <b>K2</b> .	78
<b>Tab. 14:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in <b>G1</b> und <b>G2</b> .	83
<b>Tab. 15:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in <b>G3</b> und <b>G4</b> .	86
<b>Tab. 16:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in <b>G1</b> und <b>G5</b> .	88
<b>Tab. 17:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der DMEG-Gruppen in <b>G6</b> und <b>G7</b> .	91
<b>Tab. 18:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der TEG-Gruppen in <b>G8</b> und <b>G9</b> .	93
<b>Tab. 19:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der TMG-Gruppen in <b>G3</b> und <b>G10</b> .	95

<b>Tab. 20:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der Guanidin-Gruppen in <b>G1</b> und <b>G6</b> .	96
<b>Tab. 21:</b> Zusammenfassung ausgewählter Größen der Guanidin-Gruppen in <b>G8</b> und <b>G11</b> .	98

## Anhang

**Tab. A1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K1**.

Strukturidentifizierung	w2601	
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Ni S <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	407.29	
Temperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 7.862(1)	α = 90
	b = 13.216(2)	β = 104.16(1)
	c = 9.760(2)	γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	983.2(3)	
Z	2	
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.376	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.207	
F(000)	436	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.31 x 0.12 x 0.12	
θ-Bereich [°]	2.65 bis 27.88	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 12	
Zahl der gemessenen Reflexe	9146	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2355 [R(int) = 0.0284]	
Vollständigkeit zu θ	= 27.88° : 100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Min. / Max.)	0.8687 / 0.7061	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints / Variable	2355 / 0 / 110	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038	
R-Werte [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0646	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0680	
Restelektronendichte (Min. / Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.243 / 0.399	

Tab. A2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K2**.

Strukturidentifizierung	w2670	
Summenformel	C14 H28 N6 Ni S2	
Molmasse [g/mol]	403.25	
Temperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	P b c a	
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 8.206(3)	α = 90
	b = 15.188(5)	β = 90
	c = 29.18(1)	γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3638(2)	
Z	8	
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.473	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.304	
F(000)	1712	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.21 x 0.09 x 0.08	
θ-Bereich [°]	1.40 bis 27.87	
Indexbereich	-10<=h<=9, -19<=k<=19, -37<=l<=38	
Zahl der gemessenen Reflexe	27292	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4336 [R(int) = 0.2156]	
Vollständigkeit zu θ	= 25.24° :100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Min. / Max.)	0.4846 / 1.0000	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints / Variable	4336 / 0 / 212	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.010	
R-Werte [ >2σ (I)]	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1122	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1506, wR2 = 0.1396	
Restelektronendichte (Min. / Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.625 / 0.741	

**Tab. A3:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K3**.

Strukturidentifizierung	w2602	
Summenformel	C14 H33.82 N6 Ni O2.91 S2	
Molmasse [g/mol]	455.68	
Temperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 9.163(2)	$\alpha = 108.16(1)$
	b = 11.438(3)	$\beta = 102.13(1)$
	c = 12.065(3)	$\gamma = 111.80(1)$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1036.6(4)	
Z	2	
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.460	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.163	
F(000)	486	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.31 x 0.27 x 0.20	
$\theta$ -Bereich [°]	1.91 bis 27.88	
Indexbereich	-12 $\leq$ h $\leq$ 12, -15 $\leq$ k $\leq$ 14, -15 $\leq$ l $\leq$ 15	
Zahl der gemessenen Reflexe	9886	
Zahl der unabhängigen Reflexe	4923 [R(int) = 0.0231]	
Vollständigkeit zu $\theta$	= 27.88° :99.6 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Min. / Max.)	0.7144 / 0.8007	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints / Variable	4923 / 2 / 252	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038	
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0749	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0793	
Restelektronendichte (Min. / Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.375 / 0.500	

Tab. A4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von K4.

Strukturidentifizierung	w2667	
Summenformel	C14 H28 Co N6 S2	
Molmasse [g/mol]	403.47	
Temperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 15.411(5)	$\alpha = 90$
	b = 8.604(3)	$\beta = 109.92(1)$
	c = 14.526(5)	$\gamma = 90$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1810.9(1)	
Z	4	
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.480	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.186	
F(000)	852	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.21 x 0.21 x 0.08	
$\theta$ -Bereich [°]	2.75 bis 27.86	
Indexbereich	-20 $\leq$ h $\leq$ 20, -11 $\leq$ k $\leq$ 9, -19 $\leq$ l $\leq$ 18	
Zahl der gemessenen Reflexe	8188	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2163 [R(int) = 0.0501]	
Vollständigkeit zu $\theta$	= 25.24° :100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Min. / Max.)	0.1066 / 1.0000	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints / Variable	2163 / 0 / 116	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057	
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.0994	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0711, wR2 = 0.1118	
Restelektronendichte (Min. / Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.354/ 0.485	

Tab. A5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **K5**.

Strukturidentifizierung	w2605	
Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> Ni <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Molmasse [g/mol]	536.90	
Temperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Gitterkonstanten [Å], [°]	a = 14.132(2)	α = 90
	b = 11.264(1)	β = 97.31(1)
	c = 14.552(2)	γ = 90
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1810.9(1)	
Z	4	
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.552	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2.065	
F(000)	1120	
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.46 x 0.20 x 0.17	
θ-Bereich [°]	2.32 bis 27.88	
Indexbereich	-18<=h<=18, -14<=k<=13, -19<=l<=19	
Zahl der gemessenen Reflexe	10575	
Zahl der unabhängigen Reflexe	2732 [R(int) = 0.0237]	
Vollständigkeit zu θ	= 27.88° :99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch über Symmetrieäquivalente	
Transmission (Min. / Max.)	0.4502 / 0.7204	
Verfeinerungsmethode	Volle Matrix, kleinste Quadrate für F <sup>2</sup>	
Reflexe/ Restraints / Variable	2732 / 0 / 122	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045	
R-Werte [ >2σ (I)]	R1 = 0.0222, wR2 = 0.0548	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0565	
Restelektronendichte (Min. / Max.) [e Å <sup>-3</sup> ]	-0.242 / 0.397	