

Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen mit polyfunktionellen N,S-Chelatliganden

Im Fachbereich Naturwissenschaften (Dept. Chemie)
der Universität Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemiker

Andreas J. Heuwing

Paderborn 2004

*Was immer du tun kannst oder
wovon du träumst - fange es an.
In der Kühnheit liegt Genie,
Macht und Magie.*

(Johann W. von Goethe)

für Bernd, Friedrich und Jutta

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach Festkörperchemie der Universität Duisburg und dem Fach Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Paderborn im Zeitraum von Januar 2000 bis Dezember 2003 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Henkel angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. G. Henkel

2. Referent: Prof. Dr. H.C. Marsmann

Eingereicht am: 20.10.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2004

Herrn Prof. Dr. G. Henkel fühle ich mich zu besonderen Dank verpflichtet. Er gewährte der vorliegenden Arbeit den gebotenen Freiraum und gab ihr durch sein großes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft die nötigen Impulse.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Willner für die Gewährung der freizügigen Nutzung der IR- und Raman-Spektrometer.

Speziell möchte ich mich bei Dr. H. Egold für die Durchführung der NMR-Messungen und für seine fachkundigen Auskünfte bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Flörke für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises, die durch ihre große Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung.....	1
I.1	Bioanorganische Chemie.....	1
I.2	Die bioanorganische Chemie des Nickels.....	3
I.2.1	Nickel in biologischen Systemen	3
I.2.2	Das Nickelzentrum der Urease	3
I.2.3	Das Nickelzentrum der [NiFe]-Hydrogenase.....	4
I.2.4	Das Nickelzentrum der Acetyl-CoA-Synthase/CO-Dehydrogenase	6
I.3	Die bioanorganische Chemie des Kupfers.....	8
I.3.1	Die Klassifizierung von Kupferzentren in Biomolekülen	10
I.3.2	Typ-1-Zentren in Blauen Kupferproteinen.....	11
I.3.3	Das zweikernige Cu _A -Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase	12
II.	Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	14
III.	Übergangsmetallkomplexe mit <i>btm</i>gp	
	als chelatisierenden Liganden.....	16
III.1	1,3-Bis(N,N'-tetramethylguanidino)propan: Ein neutraler zweizähliger mehrfachalkylierter Guanidin-Ligand	16
III.1.1	Synthese des verwendeten <i>btm</i> gp-Liganden.....	17
III.1.2	Das unterschiedliche Komplexierungsverhalten des <i>btm</i> gp- Liganden...18	
III.2.	Synthese von <i>btm</i> gp-Übergangsmetallkomplexen mit zusätzlichen Halogenidliganden	18
III.2.1	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	19
III.2.1.1	Kristallstrukturanalysen der Komplexe des [MX ₂ (<i>btm</i> gp)]-Typs (MX ₂ = NiI ₂ (1), CoCl ₂ (2) und PdCl ₂ (3)).	19
III.2.2	Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen 1- 3 , A und B	21
III.2.2.1	UV-Vis-Spektroskopie.....	21
III.2.2.2	IR-Spektroskopie	25
III.2.2.3	Raman-Spektroskopie	27
III.2.2.4	Elektrochemisches Verhalten der Komplexe 1,3 und A	28
III.3	Heteroleptische d ⁸ -Metall-Komplexe mit Arenchalkogenolaten	29
III.3.1	Synthese von d ⁸ -Metall-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Arenchalkogenolatliganden.....	30

III.3.2.	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	31
III.3.2.1	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{STip})_2]$ (4)	31
III.3.2.2	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{StmsiPh})_2]$ (5)	32
III.3.2.3	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{bdt})]$ (6)	32
III.3.2.4	Kristallstruktur von $[\text{Pd}_3(\text{btmgp})_2(\text{SePh})_4][(\text{BPh}_4)_2]$ (7 $[(\text{BPh}_4)_2]$)	34
III.3.3	Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen 4-7	38
III.3.3.1	UV/Vis-Spektroskopie	38
III.3.3.2	IR-Spektroskopie	40
III.4	Synthese von dreikernigen Komplexen mit MFe_2 -Gerüst ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$) ...	42
III.4.1	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	44
III.4.1.1	Kristallstrukturanalyse von $[(\text{btmgp})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}^{\text{I}}_2(\text{CO})_6]$ (8)	44
III.4.1.2	Kristallstrukturanalyse von $[(\text{btmgp})\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}^{\text{I}}_2(\text{CO})_6]$ (9)	46
III.4.1.3	Kristallstrukturanalyse von $[(\text{btmgp})\text{FeFe}_2(\text{CO})_8]$ (10)	47
III.4.2	Diskussion der Schwingungsspektren der Verbindungen 8 und 10	50
III.4.2.1	IR-Spektroskopie	50
IV.	Zweikernige Nickelkomplexe mit ungewöhnlichen Koordinationsmustern	52
IV.1	Vorkommen von zweikernigen Komplexen in der Biosphäre	52
IV.1.1	Nickelkomplexe mit heteropolyfunktionellen Chelatliganden	53
IV.2.	Synthese von multifunktionellen Chelatliganden des $(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}^{\text{Me}})$ -Typ	56
IV.3	Synthese neuartiger chiraler dinuklearer Nickel-Komplexe mit multifunktionellen $(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S})$ -Chelatliganden	57
IV.3.1	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	57
IV.3.1.1	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{pN}_2^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (15 $[\text{BPh}_4]$)	57
IV.3.1.2	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (16 $[\text{BPh}_4]$)	61
IV.3.1.3	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$ (17)	63
IV.3.1.4	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (18)	66
IV.3.1.5	Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (19)	68
IV.3.2.	Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 15-19	70
IV.3.2.1	UV/Vis-Spektroskopie	70
IV.3.2.2	IR-Spektroskopie	73
IV.4	EXAFS-Untersuchungen der Komplexe 16 und 17 in kristalliner und gelöster Form	74

V.	Polynukleare Kupferkomplexe	79
V.1	Verwendung von N/S-Chelatliganden zum Aufbau von polynuklearen Komplexen	79
V.1.1.	Homoatomare d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen der einwertigen Münzmetalle in clusterähnlichen Verbindungen	83
V.2.	Synthese von vierkernigen Kupfer-(I)-komplexen mit multifunktionellen Liganden des (N ₂ S)-Typs	85
V.2.1	Ergebnisse der Röntgenkristallstruktur	86
V.2.1.1	Kristallstrukturanalyse der vierkernigen Komplexe des [M ₄ (N ₂ ^R S ^{Me}) ₄]-Typs (20 , 21 , 22 , 23 (M = Cu), 24 (M = Ag))	86
V.2.2	Spektroskopische Untersuchung der Komplexe 20 bis 24	91
V.2.2.1	UV/Vis-Spektroskopie	91
V.2.2.2	IR-Spektroskopie	91
V.2.2.3	Raman-Spektroskopie	92
V.2.2.4	¹ H-NMR-Untersuchungen der Komplexe 20-23 in gelöster Form..	93
V.3.	Synthese des Komplexes [Cu ₈ (PipN ^{Me} N ^{iPr} S) ₆ (Cl) ₂] (25)	95
V.3.1	Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse.....	96
V.3.1.1	Kristallstrukturanalyse von [Cu ₈ (PipN ^{Me} N ^{iPr} S) ₆ (Cl) ₂] (25)	96
V.4	Synthese von vierkernigen Kupfer-(I)-komplexen vom Typ [Cu ₄ (pN ₂ ^R S ₂ ^{Me}) ₂].....	98
V.4.1	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse	99
V.4.1.1	Kristallstrukturanalyse der vierkernigen Komplexe 29 und 30	99
V.4.2	Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 29 und 30	103
V.4.2.1	UV/Vis-Spektroskopie	103
V.4.2.2	IR-Spektroskopie	103
V.4.2.4	Raman-Spektroskopie	103
V.4.2.5	¹ H-NMR Untersuchungen der Komplexe 29 und 30 in gelöster Form	104
V.5	Darstellung von höherkernigen gemischtvalenten Kupferkomplexen ...	107
V.5.1	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	108
V.5.1.1	Kristallstrukturanalyse der achtkernigen Kupferkomplexe [Cu ₃ (pN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₃ Cu ₅ Cl ₅] (31) und [Cu ₃ (pN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₃ Cu ₅ Br ₅] (32).	108
V.5.1.2	Kristallstrukturanalyse des zehnkernigen Kupferkomplexes [Cu ₄ (eN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₄ Cu ₆ I ₆] (33)	113

V.5.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchung von 31 und 32	115
V.5.2.1	IR-Spektroskopie	115
V.5.2.2	UV/Vis-Spektroskopie	115
V.5.2.3	Zeitabhängige UV/Vis-Messung der Komplexe 31 und 32	118
VI.	Experimenteller Teil	121
VI.1	Allgemeine Bemerkungen zum experimentellen Teil	121
VI.2	Analytische und spektroskopische Methoden	122
VI.3	Synthese und Charakterisierung von Ausgangsverbindungen	125
VI.4	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen	130
VII.	Zusammenfassung	148
VIII.	Anhang	150

Abbildungsverzeichnis

Abb. I-1:	Kristallstruktur der [NiFe]-Hydrogenase aus <i>Desulfovibrio gigas</i> [PDB-File: 1FRV]: Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts). ¹⁸	5
Abb. I-2:	Kristallstruktur der CO-Dehydrogenase/CoA-Synthase aus <i>Moorella thermoacetica</i> [1MJG]: Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts). ²²	7
Abb. I-3:	Kristallstruktur des Plastocyanin (ox.) aus <i>Populus Nigra, Variant Italica</i> [PDB-File: 1PLC]: Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts). ⁵²	11
Abb. I-4:	Kristallstruktur der CCO aus Rinderherzmitochondrien [PDB-File: 1OCC]: Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts). ⁵⁸	13
Abb. III-1:	Reaktionsschema zur Synthese von <i>btm</i> gp	17
Abb. III-2:	Darstellung von <i>btm</i> gp-Komplexen von Metallsalzen mit koordinierenden und nicht-koordinierenden Anionen	18
Abb. III-3:	Kristallstruktur von 1-3	19
Abb. III-4:	Grundgerüst MCl_2btm gp	20
Abb. III-5:	UV/Vis-Spektrum von $[NiCl_2(btm)gp]$ (A)	22
Abb. III-6:	UV/Vis-Spektrum von $[NiBr_2(btm)gp]$ (B)	22
Abb. III-7:	UV/Vis-Spektrum von $[NiI_2(btm)gp]$ (1)	23
Abb. III-8:	UV/Vis-Spektrum von $[CoCl_2(btm)gp]$ (2)	24
Abb. III-9:	UV/Vis-Spektrum von $[PdCl_2(btm)gp]$ (3)	25
Abb. III-10:	IR-Spektrum $[NiCl_2(btm)gp]$ (A)(links); IR-Spektrum $[PdCl_2(btm)gp]$ (3) (rechts)	26
Abb. III-11:	Raman-Spektrum von $[PdCl_2(btm)gp]$ (3)	27
Abb. III-12:	Cyclovoltammogramm von $[NiI_2(btm)gp]$ (1)	28
Abb. III-13:	Reaktionsschema über die Umsetzungen von Übergangsmetall-halogenid- <i>btm</i> gp-Vorstufen mit verschiedenen Arenthiolaten	30
Abb. III-14:	Kristallstruktur von $[Ni(btm)gp](STip)_2$ (4) (ohne H-Atome)	31
Abb. III-15:	Kristallstruktur von $[Ni(btm)gp](StmsiPh)_2$ (5) (ohne H-Atome)	32
Abb. III-16:	Kristallstruktur von $[Ni(btm)gp](bdt)$ (6)	33
Abb. III-17:	Kristallstruktur von $[Pd_3(btm)gp)_2(SePh)_4][(BPh_4)_2]$ (7 $[(BPh_4)_2]$) (ohne H-Atome)	34
Abb. III-19:	$Pd_3Se_4N_4$ -Grundgerüst von 7	35
Abb. III-18:	$p\pi$ -Wechselwirkungen in Me_2Se_2 -Einheiten: planare Anordnung (links); gefaltete Anordnung (rechts)	36
Abb. III-20:	UV/Vis-Spektrum von $[Ni(btm)gp](STip)_2$ (4)	38
Abb. III-21:	UV/Vis-Spektrum von $[Ni(btm)gp](StmsPh)_2$ (5)	39
Abb. III-22:	UV/Vis-Spektrum von $[Ni(btm)gp](bdt)$ (6)	39
Abb. III-23:	UV/Vis-Spektrum von $[Pd_3(SePh)_4(btm)gp)_2][(BPh_4)_2]$ (7 $[(BPh_4)_2]$)	40

Abb. III-24: IR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{btm}\text{g}\text{p})(\text{StmsiPh})_2]$ (5) (links); IR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{btm}\text{g}\text{p})(\text{bdt})]$ (6) (rechts) ..	41
Abb. III-25: Reaktionsschema über die geplanten Umsetzungen von $\text{Ni}(\text{btm}\text{g}\text{p})(\text{QR})_2$ -Vorstufen mit Eisenkarbonylkomplexen.	42
Abb. III-26: Kristallstruktur von $[(\text{btm}\text{g}\text{p})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}_2^{\text{I}}(\text{CO})_6]$ (8).	44
Abb. III-27: Grundgerüst von $[(\text{btm}\text{g}\text{p})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}_2^{\text{I}}(\text{CO})_6]$ (8).	45
Abb. III-28: Kristallstruktur von $[(\text{btm}\text{g}\text{p})\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}_2^{\text{I}}(\text{CO})_6]$ (9).	46
Abb. III-29: Grundgerüst von $[(\text{btm}\text{g}\text{p})\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}_2^{\text{I}}(\text{CO})_6]$ (9).	47
Abb. III-30: Kristallstruktur von $[(\text{btm}\text{g}\text{p})\text{FeFe}_2(\text{CO})_8]$ (10).	48
Abb. IV-1: Ausgewählte Koordinationsmuster für (N_2S) -Liganden.	55
Abb. IV-2: Allg. Schema zur Herstellung von chiralen Chelatliganden des (N_2S) -Typs.	56
Abb. IV-3: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{pN}_2^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (15 $[\text{BPh}_4]$) (ohne H-Atome).	58
Abb. IV-4: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (16 $[\text{BPh}_4]$) (ohne H-Atome).	62
Abb. IV-5: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$ (17) (ohne H-Atome).	64
Abb. IV-6: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (18) (ohne H-Atome).	66
Abb. IV-7: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (19) (ohne H-Atome).	66
Abb. IV-8: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (16 $[\text{BPh}_4]$).	70
Abb. IV-9: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$ (17).	71
Abb. IV-10: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (18).	72
Abb. IV-11: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (19).	72
Abb. IV-12: k^3 gewichtete Ni-K-Kante EXAFS-Spektren des Komplexes 16 in kristalliner Form.	75
Abb. IV-13: k^3 gewichtete Ni-K-Kante EXAFS-Spektren des Komplexes 17 in kristalliner Form.	77
Abb. V-1: Reaktion von Cu^{II} -Verbindungen mit Thiolaten.	79
Abb. V-2: (Weg A) Synthese von polynuklearen Kupferkomplexen unter Verwendung von $(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2)$.	80
Abb. V-3: (Weg B) Darstellung hetero- und homonukleare Komplexe mit multifunktionellen N,S-Chelatligande.	81
Abb. V-4: Synthesestrategie von Tolman zur Synthese von gemischtvalenten Cu-Komplexen.	83
Abb. V-5: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$ (20) (ohne H-Atome).	86
Abb. V-6: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$ (21) (ohne H-Atome).	86
Abb. V-7: Grundgerüst $\text{Cu}_4\text{S}_4\text{N}_4$ von 20 .	87
Abb. V-8: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{MorphON}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$ (22) (ohne H-Atome).	87

Abb. V-9: Kristallstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$ (24) (ohne H-Atome).	88
Abb. V-10: ^1H -NMR-Spektrum von 21 .	93
Abb. V-11: ^1H - ^{13}C (HMQC)-Spektrum von 21 .	94
Abb. V-12: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6](\text{Cl})_2$ (25) (ohne H-Atome).	96
Abb. V-13: Grundgerüst $\text{Cu}_8\text{N}_6\text{S}_6\text{Cl}_2$.	97
Abb. V-14: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$ (29) (ohne H-Atome).	100
Abb. V-15: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$ (30) (ohne H-Atome).	100
Abb. V-16: ^1H -NMR-Spektrum von 30 .	104
Abb. V-17: ^1H - ^{13}C (HMQC)-Spektrum von 30 .	105
Abb. V-18: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{pN}^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Cl}_5]$ (31) (ohne H-Atome).	109
Abb. V-19: $\text{Cu}_3^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{N}_6\text{S}_6$ -Grundgerüst von 31 .	110
Abb. V-20: Zentrales $\text{Cu}_5^{\text{I}}\text{Cu}_3^{\text{II}}\text{S}_6\text{N}_6\text{Cl}_5$ -Gerüst von 31 .	110
Abb. V-21: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{pN}^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Br}_5]$ (32) (ohne H-Atome).	111
Abb. V-22: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3(\text{eN}^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$ (33) (ohne H-Atome).	113
Abb. V-23: Zentrales $\text{Cu}_6^{\text{I}}\text{Cu}_4^{\text{II}}\text{S}_8\text{N}_8\text{I}_6$ -Gerüst von 33 .	114
Abb. V-24: Darstellung einer d -Orbital Wechselwirkung wie sie in den $\text{Cu}(\text{II})\text{N}_2\text{S}_2$ -Komplexen gefunden wird. ¹⁹²	116
Abb. V-25: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{pN}^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Cl}_5]$ (31).	117
Abb. V-26: Zeitaufgelöste UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von 31 .	118
Abb. V-27: Reaktionsschema Oxidation von Cu^{I} mittels Alkylhalogeniden.	119
Abb. V-28: Zeitaufgelöste UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von $\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{H}})_2$.	120
Abb. VIII-1: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen des Kapitels III.	150
Abb. VIII-2: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen des Kapitels IV.	151
Abb. VIII-3: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen der Kapitel V.2-V.3.	152
Abb. VIII-4: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen des Kapitels V.4.	153

Tabellenverzeichnis

Tab. I-1:	Die biologisch essentiellen Elemente im Periodensystem.	1
Tab. I-2:	Metall-Metall- Abstände von verschiedenen [NiFe]-Hydrogenasen aus Kristallstrukturdaten.....	6
Tab. I-3a:	Klassische Kupferzentren in biologischen Systemen.....	10
Tab. I-3b:	Nicht-Klassische Kupferzentren in biologischen Systemen.....	11
Tab. III-1:	Chemische Verschiebung (δ [ppm]) und Multiplizität der Signale, sowie zugehörige Kopplungskonstante (3J [Hz]).	18
Tab. III-2:	Ausgewählte Strukturdaten der Komplexe 1-3.	20
Tab. III-3:	Ausgewählte Schwingungen von Verbindungen des Typs <i>Mbtm</i> gpX _n	26
Tab.III-4:	Ausgewählte Strukturdaten von 4	37
Tab.III-5:	Ausgewählte Strukturdaten von 5	37
Tab.III-6:	Ausgewählte Strukturdaten von 6	37
Tab.III-7:	Ausgewählte Strukturdaten von 7	37
Tab.III-8:	Ausgewählte Strukturdaten von 8	44
Tab.III-9:	Ausgewählte Strukturdaten von 9	46
Tab.III-10:	Ausgewählte Strukturdaten von 10	48
Tab. IV-1:	Ausgewählte Strukturdaten von 15	60
Tab. IV-2:	Ausgewählte Strukturdaten von 16	63
Tab. IV-3:	Ausgewählte Strukturdaten von 17	65
Tab. IV-4:	Ausgewählte Strukturdaten von 18	67
Tab. IV-5:	Vergleich μ -Thiolat verbrückter Nickel-Verbindungen.	69
Tab.IV-6:	Ausgewählte Strukturdaten von 19	70
Tab. IV-7:	Gegenüberstellende Abstandsbetrachtung der näheren Nickelumgebung für Verbindung 16	76
Tab. IV-8:	Gegenüberstellende Abstandsbetrachtung der näheren Nickelumgebung für Verbindung 17	77
Tab. V-1:	Ausgewählte Kristalldaten der Komplexe 20-24	89
Tab. V-2:	Ausgewählte Strukturdaten von 20	89
Tab. V-3:	Ausgewählte Strukturdaten von 21	89
Tab. V-4:	Ausgewählte Strukturdaten von 22	90
Tab. V-5:	Ausgewählte Strukturdaten von 23	90
Tab. V-6:	Ausgewählte Strukturdaten von 24	90
Tab. V-7:	Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (UV/Vis) der Verbindungen 20-23	91

Tab. V-8:	Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (Raman) der Verbindungen 20-23.	93
Tab. V-9:	Ausgewählte Strukturdaten von 25	97
Tab. V-10:	Ausgewählte Strukturdaten von 29	101
Tab. V-11:	Ausgewählte Strukturdaten von 30	102
Tab. V-12:	Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (UV/Vis) der Verbindungen 29 und 30	103
Tab. V-13:	Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (Raman) der Verbindungen 29 und 30	104
Tab. V-14:	Ausgewählte Strukturdaten von 31	112
Tab V-15:	Ausgewählte Strukturdaten von 32	112
Tab. V-16:	Ausgew. Bindungswinkel von Cu ^{II} (N ₂ ^R S ₂)-Einheit in gemischtvalenten Kupferkomplexen.	115
Tab. V-17:	Ausgew. Messdaten der zeitaufgelösten UV/Vis-sektroskopischen Untersuchung von 31	118
Tab. V-18:	Ausgew. Messdaten der zeitaufgelösten UV/Vis-sektroskopischen Untersuchung von 32	119
Tab. VI-1:	Trockenmittel für die verwendeten Lösungsmittel. a.) und b.) wurde je nach Anspruch alternativ angewendet.	121
Tab. VI-2:	Definition der kristallographischen R-Werte und des GOF.	124

Abkürzungsverzeichnis

Gebräuchliche Abkürzungen wurde der "Nomenklatur der Anorganischen Chemie" (VCH, Weinheim 1994) entnommen. Ferner wurden folgende Abkürzungen verwendet:

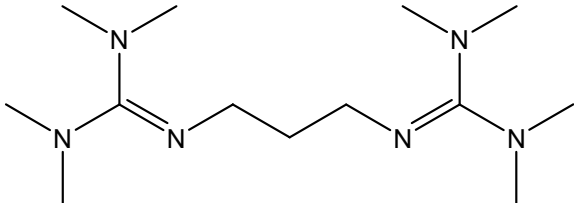
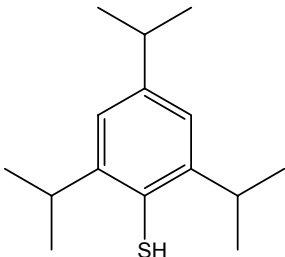
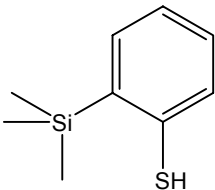
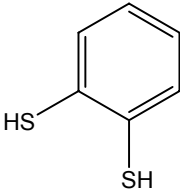
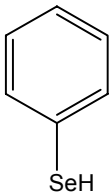
acac	Acetylacetonat
OAc	Acetat
bipy	2,2'-Bipyridyl
btmgp	1,3-Bis(N,N'-tetramethyl)guanidinopropan
CCO	Cytochrom-c-Oxidase
COSY	Correlation Spectroscopy
Cys	Cysteinrest
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
His	Histidinrest
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
hPip	Homopiperazin
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Met	Methioninrest
Morph	Morpholin
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Pip	Piperazin
Ph	Phenyl

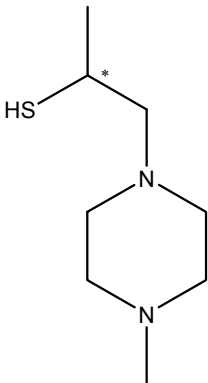
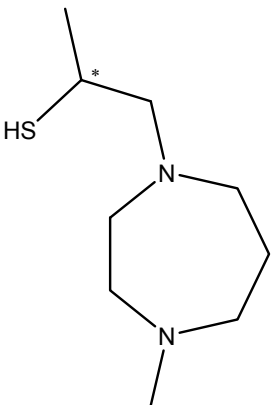
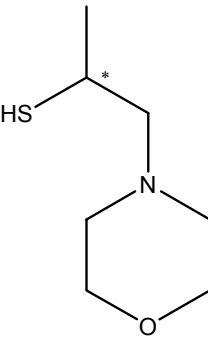
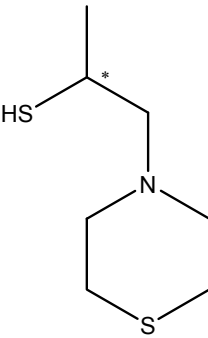
Pr	Propyl (ⁱ Pr = iso-Propyl)
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
<i>tmsi</i>	Trimethylsilyl
X	Halogenid

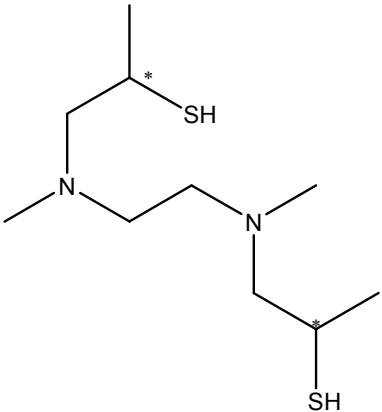
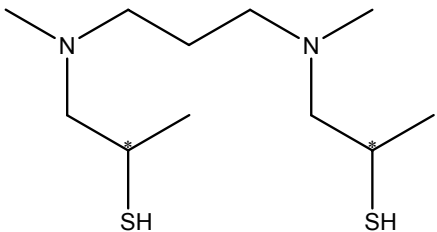
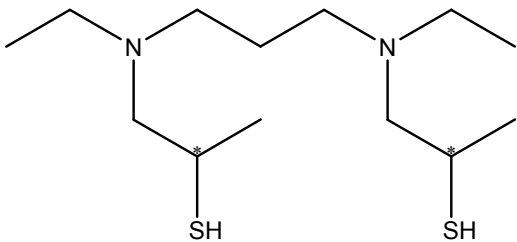
Verbindungsregister

A	$[\text{NiCl}_2(\text{btmgp})]$
B	$[\text{NiBr}_2(\text{btmgp})]$
1	$[\text{NiI}_2(\text{btmgp})]$
2	$[\text{CoCl}_2(\text{btmgp})]$
3	$[\text{PdCl}_2(\text{btmgp})]$
4	$[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{STip})_2]$
5	$[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{StmsiPh})_2]$
6	$[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{bdt})]$
7	$[\text{Pd}_3(\text{btmgp})_2(\text{SePh})_4]^{2+}$
8	$[(\text{btmgp})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CO})_6]$
9	$[(\text{btmgp})\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2\text{Fe}^{\text{I}}(\text{CO})_6]$
10	$[(\text{btmgp})\text{FeFe}_2(\text{CO})_8]$
11	$\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SH}$
12	$h\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SH}$
13	$\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{SH}$
14	$\text{MorphSN}^{\text{iPr}}\text{SH}$
15	$[\text{Ni}_2(\text{pN}_2^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{acac})]^+$
16	$[\text{Ni}_2(h\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})]^+$
17	$[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$
18	$[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$
19	$[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$
20	$[\text{Cu}_4(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$
21	$[\text{Cu}_4(h\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$
22	$[\text{Cu}_4(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$
23	$[\text{Cu}_4(\text{MorphSN}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$
24	$[\text{Ag}_4(h\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$
25	$[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6(\text{Cl})_2]$
26	$\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}\text{H}_2$
27	$\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{Me}}\text{H}_2$
28	$\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}\text{H}_2$
29	$[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$
30	$[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$
31	$[\text{Cu}_3(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Cl}_5]$
32	$[\text{Cu}_3(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Br}_5]$
33	$[\text{Cu}_4(\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$

Ligandenregister

Struktur:	Substanzname: Abkürzung:
	N,N'-Bis-(tetramethylguanidino)-propan btmgp
	2,4,6- Triisopropyl-thiophenol HSTip
	2-Trimethylsilyl-thiophenol HStmsiPh
	1,2-Dithiobenzol bdt
	Selenophenol HSePh

Struktur:	Substanzname: Abkürzung:
	1-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-propan-2-thiol <i>PipN^{Me}N^{iPr}SH</i>
	1-(4-Methyl-[1,4]diazepan-1-yl)-propan-2-thiol <i>hPipN^{Me}N^{iPr}SH</i>
	1-Morpholin-4-yl-propan-2-thiol <i>MorphON^{iPr}SH</i>
	1-Thiomorpholin-4-yl-propan-2-thiol <i>MorphSN^{iPr}SH</i>

Struktur:	Substanzname: Abkürzung:
	N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(2-mercaptopropyl)- 1,3-diaminoethan $eN_2^{Me}S_2^{Me}H_2$
	N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(2-mercaptopropyl)- 1,3-diaminopropan $pN_2^{Me}S_2^{Me}H_2$
	N,N'-Diethyl-N,N'-bis(2-mercaptopropyl)- 1,3-diaminopropan $pN_2^{Et}S_2^{Me}H_2$

I. Einleitung

I.1 Bioanorganische Chemie

Die bioanorganische Chemie ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet zwischen den klassischen Feldern der anorganischen Chemie, der Biochemie und der Biologie. Als ein wesentliches Bindeglied zwischen diesen Disziplinen gelten die Metalloproteine, welche als Biokatalysatoren sowie Transport- und Speichermoleküle eine tragende Rolle in der Chemie des Lebens übernehmen. Ein Ziel der bioanorganischen Chemie ist es, nach komplex-chemischer Betrachtungsweise den strukturellen Aufbau der Metalloproteine und den Ablauf der darin stattfindenden Reaktionen aufzuklären. Erst in den letzten zwei Dekaden konnten durch die Enzymkristallographie und weitere moderne Analysemethoden wie z.B. EXAFS- und ENDOR-Techniken Aussagen über den Aufbau der Enzyme und insbesondere der in ihnen enthaltenen aktiven Metallzentren gemacht werden.

Durch eine verbesserte Analytik und intensivere Untersuchung der Enzyme konnte nachgewiesen werden, dass anorganische Elemente an lebenswichtigen Vorgängen in vielen Organismen beteiligt sind. Diese anorganischen Elemente sind essentiell für den Ablauf von chemischen Reaktionen (vgl. Tab. I-1).^{1,2}

Tab. I-1: Die biologisch essentiellen Elemente im Periodensystem.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

	Essentiell für alle Tiere und Pflanzen
	Essentiell für bestimmte Klassen von Tieren und Pflanzen
	Essentiell für eine Vielfalt von Spezies in einer Klasse
	Biochemische Bedeutung unklar

¹ F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, (6. Aufl.), New York, **1999**.

² H. Vahrenkamp, *Chem. unserer Zeit*, **1973**, 7, 97.

Von den 31 als essentiell erkannten Elementen zählen 17 zu den Metallen und weitere vier zu den Halbmetallen. Diese Metalle erfüllen in biologischen Systemen eine Vielzahl an Funktionen.³ Die Häufigkeit der in den Organismen vorkommenden Elemente ist dabei relativ gut mit dem Vorkommen in der Biosphäre korreliert, in der Eisen das häufigste Metall ist, gefolgt von Zink, Magnesium, Calcium und Kupfer. Ein Mangel dieser Elemente in biologischen Organismen verursacht schwere, teilweise irreversible Schäden. Dabei bedeutet das Aufrechterhalten von Leben einen energetischen Zustand weit oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes, dessen Erreichen für einen Organismus dem Tod gleichkommt.⁴

Neben der Strukturaufklärung kommt der Aufklärung der funktionellen Eigenschaften von Enzymen eine große Bedeutung zu. Durch die Jahrtausende der Evolution entwickelten sich hochwirksame und spezialisierte Biokatalysatoren, die aufgrund ihrer funktionellen Eigenschaften in den biologischen Systemen für die technische Anwendung als Katalysatoren sehr interessant sind. So berichtet beispielsweise CAMMACK, dass ein Molekül der *iron-only*-Hydrogenase aus *Desulfovibrio desulfuricans* bei 30°C unter optimalen Bedingungen 9000 Moleküle Wasserstoff pro Sekunde produzieren kann. Somit ließe sich mit einem Mol (~60 kg) dieses Enzyms ein Luftschiff von der Größe der Graf Zeppelin innerhalb von 10 min und der Haupt-Flüssigkeitstank des Space-Shuttles (Volumen ~1500 m³) innerhalb von 2 Stunden befüllen.⁵

Durch den sprunghaften Anstieg der Zahl an genauen Strukturdaten für die aktiven Zentren in Enzymen kommt der bioanorganischen Chemie eine herausragende Rolle bei der Interpretation der Daten über den Aufbau der aktiven Zentren zu. Es gibt zwei mögliche Pfade, um die Struktur (und Funktion) der aktiven Zentren mit Hilfe der bioanorganischen Chemie zu realisieren. Wenn es genaue Strukturdaten gibt, dann ist es möglich, ein *replikatives* Modell zu entwickeln. Hierbei wird ein Modellkomplex dargestellt, bei dem eine exakte Nachbildung der koordinativen Umgebung des Metalls realisiert wird. Liegen keine genauen Strukturdaten vor, so kann anhand eines *spekulativen* Strukturvorschlags überprüft werden, ob physikalische und chemische Eigenschaften mit denen des biologischen Moleküls übereinstimmen.⁶

³ D. Voet, J.G. Voet, *Biochemie*, VCH, (1. Aufl.), Weinheim, **1994**.

⁴ D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Anorganische Chemie*, VCH, (2. Aufl.), Weinheim, **1997**.

⁵ R. Cammack, *Nature*, **1999**, 397, 214.

⁶ S.L. Lippard, J.M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.

I.2 Die bioanorganische Chemie des Nickels

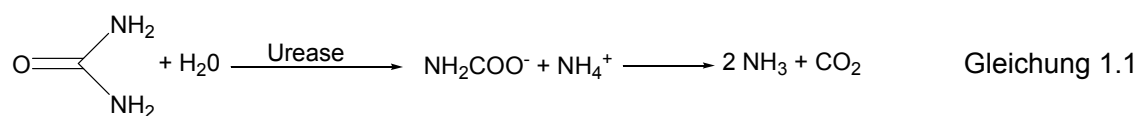
Nickel war lange Zeit das einzige Element der späten 3d-Übergangsmetalle, für das eine biologische Bedeutung nicht sicher nachgewiesen werden konnte. Dies lag einerseits daran, dass Nickel-Ionen mit physiologisch relevanten Liganden keine charakteristische Lichtabsorption zeigen. Andererseits ist Nickel meist nur ein Bestandteil neben weiteren prosthetischen Gruppen anderer Metalle - meist Fe/S-Clustern im Enzym - so dass seine Präsenz lange unbemerkt blieb. Erst 1975 konnte Nickel in pflanzlicher Urease nachgewiesen werden, obwohl schon Ende der sechziger Jahre zum ersten Mal vermutet wurde, dass Nickel ein notwendiger Bestandteil für das Wachstum einiger anaerob lebender Bakterien ist. Bei der Untersuchung von Methan produzierenden Bakterien (*Archebakterien*) fand THAUER heraus, dass Spuren gelösten Nickels die Produktion von Methan deutlich positiv beeinflusst.⁷

Auffallend ist, dass Nickel wie auch Cobalt in ihrer biosynthetischen Verwendung weitgehend auf evolutionsgeschichtlich alte Organismen beschränkt sind. Dies zeigt auch die Hypothese von BEARD über das Aussterben der Dinosaurier und vieler anderer Lebewesen auf der Erde zum Ende der Kreidezeit. Es wird darüber spekuliert, dass eine globale Nickel-Vergiftung, bedingt durch einen Meteoriteneinschlag, für das Aussterben zahlreicher Arten verantwortlich sein könnte.⁸

I.2.1 Nickel in biologischen Systemen

I.2.2 Das Nickelzentrum der Urease

In den Ureasen von Bakterien und Pflanzen ist das gebundene Ni(II)-Ion weitgehend oktaedrisch von N, O-Liganden umgeben. Die "klassische" Urease (Harnstoff-Amidohydrolase) katalysiert den Abbau von Harnstoff zu Kohlendioxid und Ammoniak (Gl. 1.1).



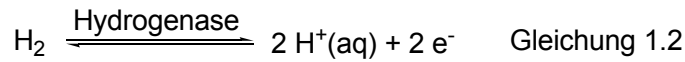
Bemerkenswert bei der Reaktion ist die hohe Katalyseaktivität des Enzyms, durch welche die Hydrolysegeschwindigkeit um den Faktor 10^{14} erhöht wird.

⁷ R.K. Thauer, *Naturwiss. Rundschau*, **1986**, 36, 426.

⁸ J. Beard, *New Scientist*, **1991**, 31.

I.2.3 Das Nickelzentrum der [NiFe]-Hydrogenase

Die Hydrogenase katalysiert sowohl die oxidative Spaltung von molekularem Wasserstoff zu Protonen und Elektronen als auch die reduktive Bildung von Wasserstoff aus Protonen (Gl. 1.2). *In vivo* katalysieren Hydrogenasen meist nur eine Richtung der Reaktion.



Je nach Reaktionsrichtung werden die Hydrogenasen nach der katalysierten Reaktion benannt. Die Oxidation von elementarem Wasserstoff wird als "Uptake" bezeichnet und dient der Aktivierung von molekularem Wasserstoff. In dieser Reaktion werden zwei Elektronen pro Formelumsatz freigesetzt, die für weitere Umsetzungen oder zum Aufbau eines Protonengradienten verwendet werden können. Diese Hydrogenasen werden als Uptake-Hydrogenasen bezeichnet. Bei der Umkehrreaktion, in der Protonen zu Wasserstoff reduziert werden, spricht man von der "Evolution"-Reaktion. In diesem Fall werden die Enzyme neben Evolution-Hydrogenasen auch als Reduktasen bzw. Dehydrogenasen bezeichnet. Mit dieser Reaktion können auch überschüssige Elektronen aus dem System entfernt werden (*electron sink*).

Die bekannten Hydrogenasen können je nach im aktiven Zentrum enthaltenen Metallen in zwei Gruppen unterteilt werden. Es wird zwischen den *iron-only* [FeFe]-^{9,10,11} und den Nickel-Eisen [NiFe]-Hydrogenasen^{12,13,14} unterschieden. Zu den [NiFe]-Hydrogenasen zählt auch die [NiFeSe]-Hydrogenase,¹⁵ bei der ein Cysteinrest durch einen Selenocysteinrest ersetzt ist. Sowohl *iron-only* Hydrogenasen als auch [NiFe]-Hydrogenasen zeigen eine stärkere Aktivität für die "Uptake"- als für die "Evolution"-Reaktion.¹⁶ Sie ist bei den *iron-only*-Hydrogenasen um den Faktor 10 bis 100 höher als bei den [NiFe]-Hydrogenasen. Bei den [NiFeSe]-Hydrogenasen ist diese Tendenz in der Aktivität umgekehrt. Obwohl die *iron-only* Hydrogenase eine höhere Aktivität aufweist, ist sie gegenüber Inaktivierung und Inhibierung durch O₂ oder CO gegenüber den [NiFe]-Hydrogenasen anfälliger.¹⁷ Die bessere Verträglichkeit der [NiFe]-Hydrogenasen gegenüber O₂ oder CO deutet darauf hin, dass im

⁹ J. W. Peters, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1999**, 9, 670.

¹⁰ M.W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta*, **1990**, 1020, 115.

¹¹ M.W. Adams, E.I. Stiefel, *Curr. Opin. Chem. Bio.*, **2000**, 4, 214.

¹² A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E.C. Hatchikian, M. Frey, J.C. Fontecilla-Camps, *Nature*, **1995**, 373, 580.

¹³ E.-G. Graf, R.K. Thauer, *FEBS Lett.*, **1981**, 36, 165.

¹⁴ R.P. Happe, W. Roseboom, A. Pierik, S.P.J. Albracht, K.A. Bagley, *Nature*, **1997**, 385, 126.

¹⁵ S.P.J. Albracht, *Biochim. Biophys. Acta*, **1994**, 1188, 167.

¹⁶ M. Teixeira, G. Fauque, I. Moura, P.A. Lepinat, Y. Berlier, B. Prickril, H.D. Peck Jr., A.V. Xavier, J. LeGal, J.J.G. Moura, *Eur. J. Biochem.*, **1987**, 167, 47.

¹⁷ G. Fauque, H.D. Peck Jr., J.J.G. Moura, B.H. Huynh, Y. Berlier, D.V. DerVartanian, M. Teixeira, A.E. Przybyla, P.A. Lepinat, I. Moura, J. LeGall, *FEMS Microbiol. Rev.*, **1988**, 54, 299.

Verlauf der Evolution eine Anpassung an eine stärker oxidierende Atmosphäre stattgefunden hat.

Der Aufbau der [NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas* ist dank exakter protein-kristallographischer Untersuchungen sehr gut charakterisiert. Die [NiFe]-Hydrogenasen setzen sich aus einer großen (63 kDa) und einer kleinen (26 kDa) Untereinheit zusammen (s. Abb. I-1(links)).¹⁸

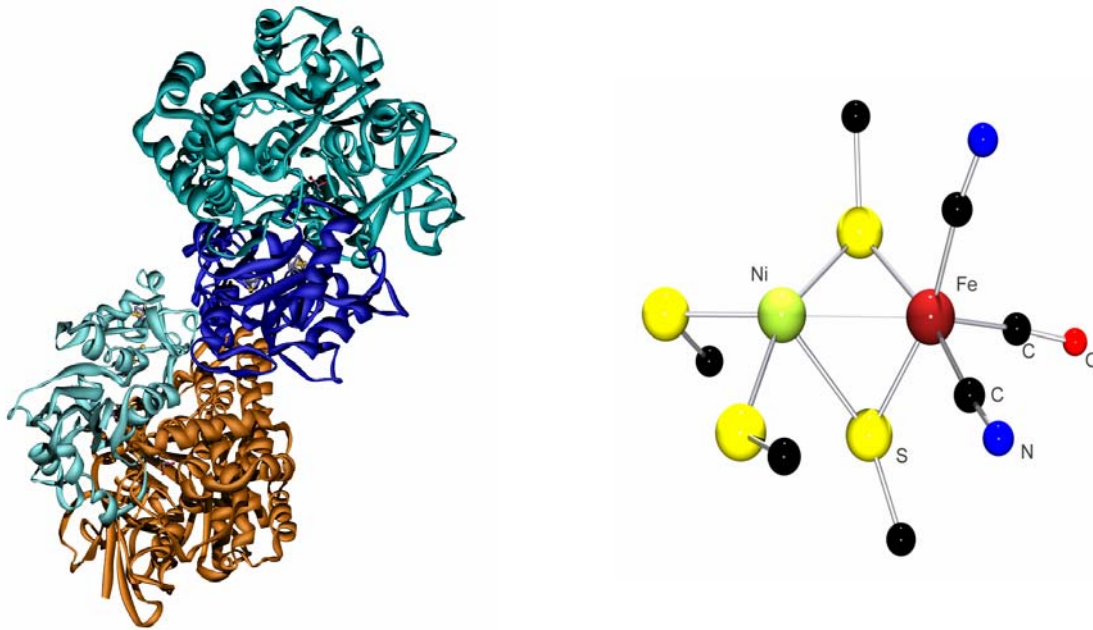


Abb.I-1: Kristallstruktur der [NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas* [PDB-File: 1FRV]:
Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts).¹⁸

Die große Untereinheit enthält drei Fe/S-Cluster als prosthetische Gruppen.¹⁹ Es wird angenommen, dass die Cluster einen Kanal für die Elektronen vom aktiven Zentrum des Enzyms bis zu dessen Oberfläche bilden. In der kleineren Untereinheit befindet sich das aktive Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase. In dem heteronuklearen Nickel-Eisen-Komplex ist das Ni-Atom von vier Cysteinschwefel gebunden, von denen zwei als Verbrückung zum Eisen dienen (s. Abb. I-1(rechts)). Die Koordinationsumgebung um das Fe-Atom wird von drei zweiatomigen terminalen Liganden vervollständigt. Durch Schwingungsanalysen wurden diese Liganden als CN⁻ und CO identifiziert (vgl. Abb. I-1(rechts)).²⁰

Bei weiteren Untersuchungen wurde je nach Aufarbeitung der Enzymproben neben den verbrückenden Schwefelatomen noch eine dritte Brücke gefunden. Für *Desulfovibrio gigas* ist

¹⁸ A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A.L. de Lacey, V.M. Fernandez, E.C. Hatchikian, M. Frey, J.C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12989.

¹⁹ M. Teixeira, I. Moura, A.V. Xavier, D.V. Dervartanian, J. LeGall, H.D. Peck Jr. B.-H. Huynh, J.J. Moura, *Eur. J. Biochem.*, **1983**, 130, 481.

²⁰ H. Ogata, Y. Mizoguchi, N. Mizuno, K. Mili, S. Adachi, N. Yasuoka, T. Yagi, O. Yamauchi, S. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11628.

diese Brücke als Sauerstoff-Donorfunktion, für *Desulfovibrio vulgaris* als Schwefel-Donorfunktion identifiziert worden.²¹ Bis jetzt kann nicht eindeutig geklärt werden, ob diese "dritte" Brücke essentiell oder das Ergebnis der Aufarbeitung der Proben ist. In Tabelle I-2 sind ausgewählte Bindungsabstände von verschiedenen Enzymen unterschiedlicher katalytischer Zustände zusammengefasst.

Tab. I-2: Metall-Metall-Abstände von verschiedenen [NiFe]-Hydrogenasen aus Kristallstrukturanalysen.

	<i>D. gigas</i> ox.	<i>D. gigas</i> ox.	<i>D. vulgaris</i>	<i>D. vulgaris</i> red.	<i>D. fructoso-</i> <i>vorans</i>	<i>D. bacu-</i> <i>latum red.</i>
Auflösung	2.85 Å	2.54 Å	1.8 Å	1.4 Å	2.7 Å	2.15 Å
Jahr	1995	1996	1997	1999	1998	1999
PDB-File	1FRV	2FRV	1H2A	1H2R	1FRF	1CC1
Anstände						
Ni-Fe [Å]	2.7	2.9	2.55	2.59	3.2	2.5

Aus den Kristallstrukturanalysen der oxidierten Form von *Desulfovibrio gigas* wurden unterschiedliche Metall-Metall-Abstände abgeleitet. Diese widersprüchlichen Ergebnisse zeigen, dass die Röntgenstrukturanalyse von Enzymen bei mittleren Auflösung und gleichzeitig sehr großen Elementarzellen nur unzureichend präzise Informationen liefert. Sehr genaue Auflösungen (bis auf 0.01 Å) ergeben sich mit EXAFS-Techniken, einer weiteren strukturaufklärende Methode. Jedoch ist durch das Fehlen von Winkelinformationen eine genaue räumliche Struktur als Ergebnis einer rein auf EXAFS-Daten basierenden Untersuchung nicht möglich.

I.2.4 Das Nickelzentrum der Acetyl-CoA-Synthase/CO-Dehydrogenase

Viele methanogene und acetogene Bakterien enthalten als bifunktionelles Enzym die Acetyl-CoA-Synthase/CO-Dehydrogenase, welches die Reduktion von CO₂ zu CO katalysiert (Gl. 1.3).

CODH-Untereinheit:

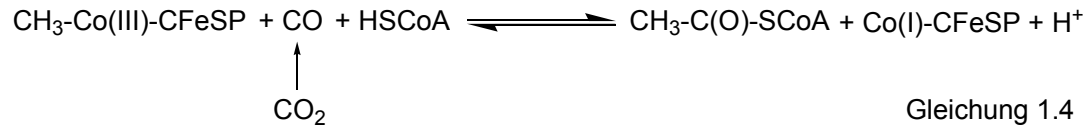


Diese Reaktion ist enzymatisch reversibel und kann alternativ zur Fixierung von CO₂ dienen. Die Hauptfunktion des Enzyms ist die reversible Bildung von Acetyl-Coenzym A im Zusammenwirken mit einem Coenzym HS-CoA und einer Methylquelle (Gl.1.4). Das so entstehende Acetyl-S-CoA kann in autotrophen Bakterien zu Pyruvat carboxyliert werden. In

²¹ Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoka, *Structure*, **1997**, 5, 1671.

methanogenen Bakterien erfolgt der weitere Abbau der gebildeten Essigsäure zu CO₂ und Methan.

ACS-Untereinheit:



Gleichung 1.4

Das am besten untersuchte Enzym dieser Klasse ist die Spezies aus *Moorella thermoacetica* (früher *Clostridium thermoaceticum*). Dieses Enzym hat eine Masse von 310 kDa und besitzt zwei aktive Zentren, eines für die CO-Bildung (CODH-Untereinheit) und eines für die Bildung von Acetyl-CoA (ACS-Untereinheit) (vgl. Abb. I-2(links)). Die beiden verschiedenen aktiven Zentren sind durch einen Kanal verbunden, durch das das entstehende CO direkt zur ACS-Untereinheit gelangen kann. Durch Röntgenkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass die ACS-Untereinheit aus einem Fe/S-Cluster besteht, der über eine Cysteinbrücke mit einem dinuklearen Zentrum verbunden ist. In diesem Zentrum ist ein Ni(II)-Atom quadratisch-planar von einem N₂S₂-Donorsatz umgeben (vgl. Abb. I-2(rechts)).^{22,23,24}

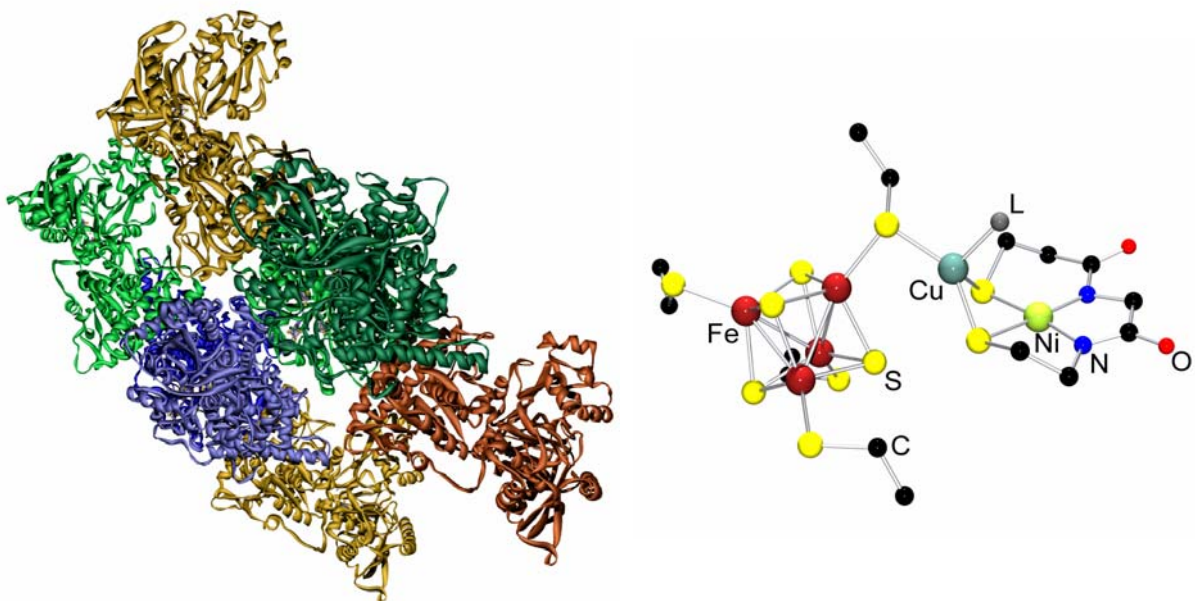


Abb. I-2: Kristallstruktur der CO-Dehydrogenase/CoA-Synthase aus *Moorella thermoacetica* [1MJG]: Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts).²²

Das zweite Metallatom konnte bis jetzt noch nicht einwandfrei identifiziert werden. Einige Zeit wurde Kupfer als Kandidat vermutet,²² aber nach neuen Erkenntnissen handelt es sich

²² T.I. Doukov, T.M. Iverson, J. Seravalli, S.W. Ragsdale, P.A. Drennan, *Science*, **2002**, 298, 567.

²³ C. Darnault, A. Volbeda, E.J. Kim, P. Legrand, X. Vernede, P.A. Lindahl, J.C. Fontecilla-Camps, *Nat. Struct. Biol.*, **2003**, 10, 271.

²⁴ Q. Wang, A.J. Blake, E.S. Davies, E.J.L. McInnes, C. Wilson, M. Schröder, *Chem. Comm.*, **2003**, 3012.

wahrscheinlich ebenfalls um Nickel.²³ Vermutlich ist das Element Nickel für die CO-Abstraktion essentiell, wie Befunde von LINDAHL bestätigen konnten: Durch Anreicherung von Cu-Ionen in Lösung wurde die Aktivität des Enzyms erniedrigt, bei gleicher Durchführung mit Ni-Ionen konnte eine Steigerung der Aktivität nachgewiesen werden.²⁵

I.3 Die bioanorganische Chemie des Kupfers

Kupfer ist für alle Lebewesen essentiell (s. Tab. I-1) und nach Eisen und Zink ist es das dritthäufigste Übergangsmetall im Körper (vgl. Kap.I.1). Trotzdem konnten erst in den letzten zwei Jahrzehnten die strukturellen Zusammenhänge auf molekularer Ebene geklärt und gedeutet werden.^{26,27,28,29,30}

Das Kupfer ein so bedeutendes essentielles Element ist, liegt an der Evolution der Biosphäre. Zuerst war die geringe Bioverfügbarkeit des Kupfers durch eine reduzierende Atmosphäre begründet, da Cu(I)-Verbindungen in Form von Mineralien (Halogenide, Chalcogenide) bei pH 7 schwerlöslich sind. Aus diesen Mineralien wird heute durch mikrobielle Laugungsverfahren (bacterial leaching) über 25 % des auf der Welt geförderten Kupfers gewonnen. Erst durch die massive Produktion von Oxidationsäquivalenten durch photosynthetisierende Organismen (seit ca. $3 \cdot 10^9$ Jahren) gelang die Umwandlung in lösliche Cu(II)-Verbindungen. Diese erhöhte Bioverfügbarkeit von Kupfer und die "oxidierende" Atmosphäre führte in der Evolution zu zwei wichtigen Konsequenzen; zum einem wurde das in der selben Funktion konkurrierende Eisen durch Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) weniger bioverfügbar, zum anderen ist das Redoxpaar Cu(II)/Cu(I) mit einem Potential zwischen 0.0 und 0.8 V ideal für redoxkatalytische Umsetzungen (z.B. Reaktion mit Disauerstoff).^{31,32}

Dies zeigt sich auch in der Toxizität von Kupfer gegenüber niederen Organismen wie Algen und Bakterien.³³ Bei ausgewachsenen Tieren und Menschen liegen die Toleranz gegenüber löslichen Cu(II)-Verbindungen höher. Allerdings kommt es bei Fehlern des Kupferstoffwechsels meist zu schweren Störungen, die bei Nichtbehandlung zum Tod führen. Hervorzuheben sind zwei Erbkrankheiten: Morbus Wilson und das Menke-Syndrom. Beide

²⁵ M.R. Bramlett, X. Tan, P.A. Lindahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9316.

²⁶ K.A. Magnus, H. Ton-That, J.E. Carpenter, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 727.

²⁷ G.C.M. Steffens, R. Biewald, G. Buse, *Eur. J. Biochem.*, **1987**, 164, 295.

²⁸ S.M. Janes, S. Mu, D. Wemmer, A.J. Smith, S. Kauer, D. Maltby, A.L. Burlingame, J.P. Kleinman, *Science*, **1990**, 248, 981.

²⁹ A. Messerschmidt, H. Luecke, R. Huber, *J. Mol. Biol.*, **1993**, 230, 997.

³⁰ J.W. Whittaker, *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 30, Dekker, New York, **1994**, S. 315.

³¹ N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 737.

³² E. Spodine, J. Manzur, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 119, 171.

³³ S.G. Schäfer, B. Elsenhans, W. Forth, K. Schümann, *Lehrbuch der Toxikologie*, BI-Wissenschaftlicher Verlag, Mannheim, **1994**, S. 504.

Krankheiten haben eine Häufigkeit von 1:100.000.^{34,35} Bei der Wilsonschen Krankheit handelt es sich um eine pathologische Kupferanreicherung in Leber und Gehirn, die unbehandelt letal verläuft. Die Therapie dieser Störung besteht in der Verabreichung von D-Penicillamin als spezieller Kupferchelatbildner.³⁶

Dagegen ist das Menke-Syndrom eine Störung des intrazellulären Kupfertransports und führt schon in früher Kindheit zu einem raschen Abbau des zentralen Nervensystems mit Todesfolge. Charakteristisches Merkmal dieser Krankheit ist die Bildung von spindelförmigem krausem Haar.^{37,38}

Aus biologischer Sicht ist das komplexchemische Verhalten von Kupfer geprägt durch die mittelgroße Stabilität der Cu(I)- d^{10} -Konfiguration.^{39,40}

Durch die fehlende Ligandenfeldstabilisierungsenergie (d^{10}) ist das Cu(I)-Ion recht flexibel bezüglich seiner Koordinationszahl und -geometrie. Die bevorzugten Koordinationszahlen reichen von zwei (linear) bis vier (tetraedisch), wobei das Optimum zwischen drei (trigonal-planar) und vier liegt.⁴¹ Die reine Dreifachkoordination wird jedoch bei Cu(I)-Verbindungen oft durch zusätzliche schwache axial gebundene Liganden erweitert, hierfür sind vor allem die Typ-1-Kupferzentren der Blauen Kupferproteine ein Beispiel (vgl. Kap. I.3.2).^{39,40,42,43}

Die Oxidationsstufe +I des Kupfers kann mit weichen Donoratomen von R_3P^{-44} und RS^{-45} Liganden stabilisiert werden. Aber auch ungesättigte Stickstoffdonorliganden sind zur Stabilisierung geeignet. So wurde von KAIM *et al.* mögliche $d^{10}(Cu) \rightarrow \pi^*(Diimin)(MLCT)$ Elektronenübergänge diskutiert.⁴⁶ Durch die hohe Basizität und das gute π -Rückbindungsvermögen von Diimininen resultiert eine hohe Ligandenfeldstärke.^{47,48}

Im Vergleich zu Cu(I)-Ionen besitzt das kleinere Cu(II)-Ion eine höhere Hydratationsenergie und ist daher in wässriger Lösung stabiler. Cu(II)-Ionen bevorzugen harte Donorfunktionen (meist Stickstoff). Dies spiegelt sich in der Komplexstabilität und auch der oftmals inerten N-

³⁴ M. DiDanato, B. Sarkar, *Biochim. Biophys. Acta*, **1997**, 3, 1360.

³⁵ H.K. Biesakski, J. Köhrle, K. Schumann, *Vitamine, Spurenelemente und Mineralstoffe*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **2002**, S. 428.

³⁶ R.P. Csintalan, N.M. Senozan, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 365.

³⁷ C. Vulpe, B. Levinson, S. Whitney, S. Packman, J. Gitscher, *Nat. Genet.*, **1993**, 3, 7.

³⁸ K. Davies, *Nature*, **1993**, 361, 98.

³⁹ E.I. Solomon, M.D. Lowery, *Science*, **1993**, 259, 1575.

⁴⁰ E.I. Solomon, M.J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 521.

⁴¹ C. Vogler, H.-D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H.E.A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1734.

⁴² B.G. Malström, *Eur. J. Biochem.*, **1994**, 223, 711.

⁴³ W.E.B. Shepard, B.F. Anderson, D.A. Lewandowski, G.E. Norris, D.N. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7817.

⁴⁴ G. Speier, S. Tisza, Z. Tyeklar, C.W. Lange, C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2041.

⁴⁵ I.J. Pickering, G.N. George, C.T. Dameron, B. Kury, D.R. Winge, I.G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9498.

⁴⁶ C. Vogler, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B*, **1992**, 47, 1057.

⁴⁷ S. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 114, 123.

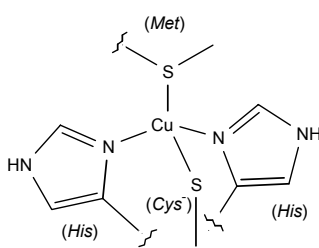
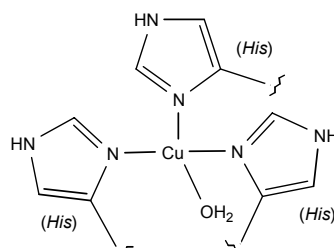
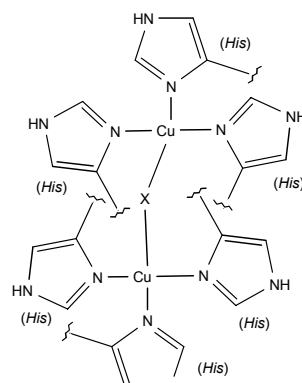
⁴⁸ D. Onngo, A.D. Rae, H.A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 178, 151.

Cu(II)-Bindung wider. Die d^9 -Elektronenkonfiguration des Cu(II)-Ions ist ein klassisches Beispiel für den Jahn-Teller-Effekt. In Jahn-Teller-verzerrten oktaedrischen Komplexen sind die axialen Liganden schwächer gebunden als die äquatorialen und weisen demnach einen größeren Bindungsabstand auf. Diese Verlängerung der Bindung kann bis zum Verlust der axialen Liganden gehen und resultiert in einer quadratisch-planare Koordination.

I.3.1 Die Klassifizierung von Kupferzentren in Biomolekülen

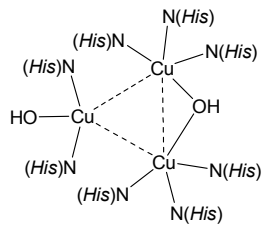
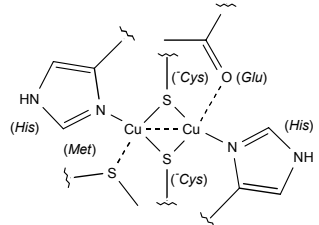
Die klassische Einteilung von Kupferproteinen in verschiedene "Typ-Klassen" (s. Tab. I-3) entstand aus dem Versuch, eine Korrelation zwischen Funktion und analytischen Merkmalen (opt. Absorption, EPR und Magnetismus) zu ermöglichen. Die Auflistung der verschiedenen Strukturtypen zeigt den heutigen Wissensstand. Durch künftige Strukturbestimmungen kann es zu Korrekturen oder zu Ergänzungen dieser Tabelle kommen.⁴⁹

Tab. I-3a: Klassische Kupferzentren in biologischen Systemen.

Klassische Kupferzentren			
	Typ1	Typ2	Typ3
Aggregation	einkernig (auch in Polykupferproteinen)	einkernig	zweikernig
CoN	3+1	4	Cu ^I : 3 Cu ^{II} : 4+1 2·N(His), Cu ^{II} : + (μ - η^2 : η^2 -O ₂ ²⁻)
koordinierende Funktionen	S ⁻ (Cys ⁻), 2 N(His), S(Met)	3 N(His), a	
schematischer Aufbau			
biologische Funktion	Elektronenübertragung	Katalyse und Redoxreaktivität	O ₂ -Transport und -Aktivierung
Vorkommen	Blaue Kupferproteine, z.B. Plastocyanin, Azurin	Amin-Oxidasen (Bakterien/ Tiere), Galactose-Oxidase, [CuZn]-Superoxid-Dismutase (SOD; rote Blutkörper/ Tiere), Cu _B , Cytochrom-c-Oxidase (CCO; Mitochondrien)	Hämocyanin (Mollusken/ Arthropoden), Tyrosinase (Säugetier/ Pilze)
EPR	geringe ⁶³ Cu/ ⁶⁵ Cu-Hyperfeinaufspaltung, niedriger g-Faktor	normale Cu ^{II} -EPR-Parameter	kein Signal: starke antiparallele Spin-Spin-Kopplung
Lichtabsorption	intensiver LMCT (Cys ⁻ → Cu ^{II})	keine intensive Absorption, nur verbotene Übergänge	intensiver LMCT (O ₂ ²⁻ → Cu ^{II})
a: Freie Koordinationsstelle, teilweise durch weitere spezielle Liganden (organische Radikale) oder benachbarte Metallzentren (Zn, Fe) besetzt.			

⁴⁹ W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 47.

Tab. I-3b: Nicht-Klassische Kupferzentren in biologischen Systemen.

Nicht-Klassische Kupferzentren			
	Typ(2+3)-Trimer	Cu _A	MT-Cu
Aggregation	dreikernig	zweikernig	ein- bis mehrkernig (Cluster)
CoN	Cu ^I : 3 Cu ^{II} : 4	4	3
koordinierende Funktionen	N(His), z.T. (O)OH ⁻	2 S ⁻ (Cys ⁻), 2 N(His), S(Met), O(Glu)	3S ⁻ (Cys ⁻)
schematischer Aufbau			Ohne Abbildung, da verschiedene Zentren
biologische Funktion	O ₂ -Aktivierung für Oxidase-Funktion	Elektronenübertragung	Regulations-, Speicher- und Transport-Form
Vorkommen	Ascorbat-Oxidase (Pflanzen) Laccase (Bäume/ Pilze)	N ₂ O-Reduktase Cytochrom-c-Oxidase	CUP2, Metallothionein (MT), Cu-Transport-ATPase
EPR	normale Cu ^{II} -EPR-Parameter	sehr geringe Cu-Hyperfeinaufspaltung durch zwei äquivalente Cu, niedriger g-Faktor	keine oxidierte Form
Lichtabsorption	intensiver LMCT (Cys ⁻ → Cu ^{II})	Absorption im nahen IR (MMCT)	

I.3.2 Typ-1-Zentren in Blauen Kupferproteinen

In den Blauen Kupferproteinen wie Plastocyanin oder Azurin ist das aktive Zentrum durch Proteinkristallographie detailliert strukturell charakterisiert.^{43,50,51}

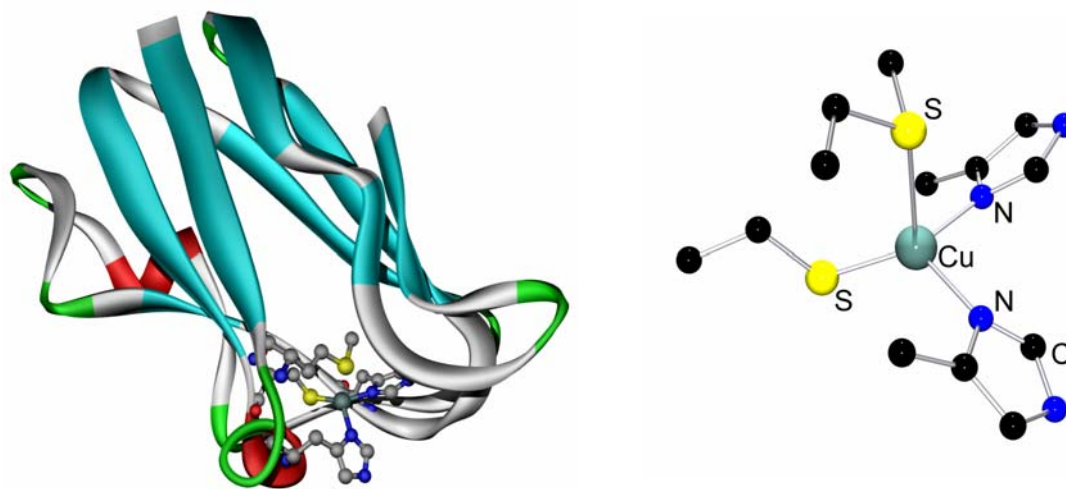


Abb. I-3: Kristallstruktur des Plastocyanin (ox.) aus *Populus Nigra*, *Variant Italica* [PDB-File:1PLC]:
Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts).⁵²

Die auffälligste Besonderheit der Blauen Kupferproteine ist die intensive Absorption bei ~ 600 nm im oxidierten Zustand. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ zeigen Werte von

⁵⁰ M.R. Redinbo, D. Cascio, M.K. Choukair, D. Rice, S. Merchant, T.O. Yeates, *Biochemistry*, **1993**, 32, 10560.

⁵¹ A. Romero, H. Nar, R. Huber, A. Messerschmidt, A.P. Kalverda, G.W. Canters, R. Durely, F.S. Mathews, *J. Mol. Biol.*, **1994**, 236, 1196.

⁵² J.M. Guss, H.D. Bartunik, H.C. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect.B*, **1992**, 48, 790.

etwa $\sim 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Außerdem führt eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons ($\text{Cu(II): } d^9$) zwischen den beiden Kupferisotopen Cu^{63} und Cu^{65} im EPR-Spektrum zu einer deutlich geringeren Hyperfeinaufspaltung als bei normalen Cu(II)-Zentren .⁵³ Dieses ungewöhnliche Verhalten liegt im Aufbau des aktiven Zentrums begründet (s. Abb. I-3 (rechts)). Kristallstrukturanalysen haben ergeben, dass das Metall-Zentrum eine sehr stark verzerrte "tetraedrische" Umgebung aufweist. Die 3+1-Koordination wird von dem umgebenden Proteingerüst vorgegeben und ähnelt in erster Näherung einer optimalen Koordinationsgeometrie (trigonal-planar) für Cu(I)-Zentren mit zwei fest koordinierten Histidin- und einem Cystein-Rest. Hinzu kommt ein schwach gebundener Methionin-Rest (vgl. Abb. I-3 (rechts)). Diese Verzerrung stellt einen Kompromiss (entatischer Zustand)^{42,54} zwischen einerseits $\text{Cu(I): } d^{10}$ mit häufig tetraedrischer Koordination und "weichen" (S)-Liganden und andererseits $\text{Cu(II): } d^9$ mit bevorzugt quadratisch-planarer Geometrie und "harten" (N)-Liganden dar. Die intensive Lichtabsorption der oxidierten Form ist einem Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) zuzuordnen, d. h. Elektronenladung geht durch Lichtanregung vom π - und σ -elektronenreichen Thiolatliganden zum elektronenarmen (oxidierten) Metallzentrum über. Auch im Grundzustand kann die Schwefel-Donorfunktion Ladung an das Metallzentrum abgeben. Der vergleichsweise kovalente Charakter der Bindung, sowie die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am S-Atom des Cysteinrestes, kann mit ENDOR-Messungen bestätigt werden.⁵⁵

I.3.3 Das zweikernige Cu_A -Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase

Die Cytochrom-c-Oxidase (CCO) stellt als Membran-Enzym die letzte Reduktionsstelle innerhalb der Atmungskette dar. Sie dient dem Aufbau eines Protonengradienten zur Darstellung von ATP. Das sehr komplexe Protein besteht je nach Organismus aus bis zu 13 Untereinheiten mit einem molekularen Gesamtgewicht von 204 kDa.^{56,57,58,59} Das Cu_A -Zentrum befindet sich mit einem Gewicht von 26 kDa in der Untereinheit II. Dabei handelt es sich um ein redox-aktives Zentrum mit einer für Kupfer einzigartigen Koordinationsumgebung (vgl. Abb. I-4 (rechts)).

⁵³ E.I. Solomon, R.K. Szilagyi, S.D.B. George, L. Basumalkich, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 419.

⁵⁴ entatischer Zustand: Der entatische (gespannte) Zustand besagt, dass die durch eine spezielle Proteinkonformation hervorgerufene energiereichere Anordnung der Liganden um das aktive Metallzentrum das Erreichen des Übergangszustandes der Reaktion erleichtert.

⁵⁵ M.M. Werst, C.E. Davoust, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1533.

⁵⁶ G.C.M. Steffens, T. Soulimane, G. Wolff, G. Buse, *Eur. J. Biochem.*, **1993**, 213, 1149.

⁵⁷ H. Beinert, *Chem. Scr.*, **1988**, 28 A, 35.

⁵⁸ T. Tsukihara, H. Aoyama, E. Yamashita, T. Tomizaki, H. Yamaguchi, K. Shinzawa-Itoh, R. Nakashima, R. Yaono, S. Yoshikawa, *Science*, **1995**, 269, 1069.

⁵⁹ S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel, *Nature*, **1995**, 376, 660.

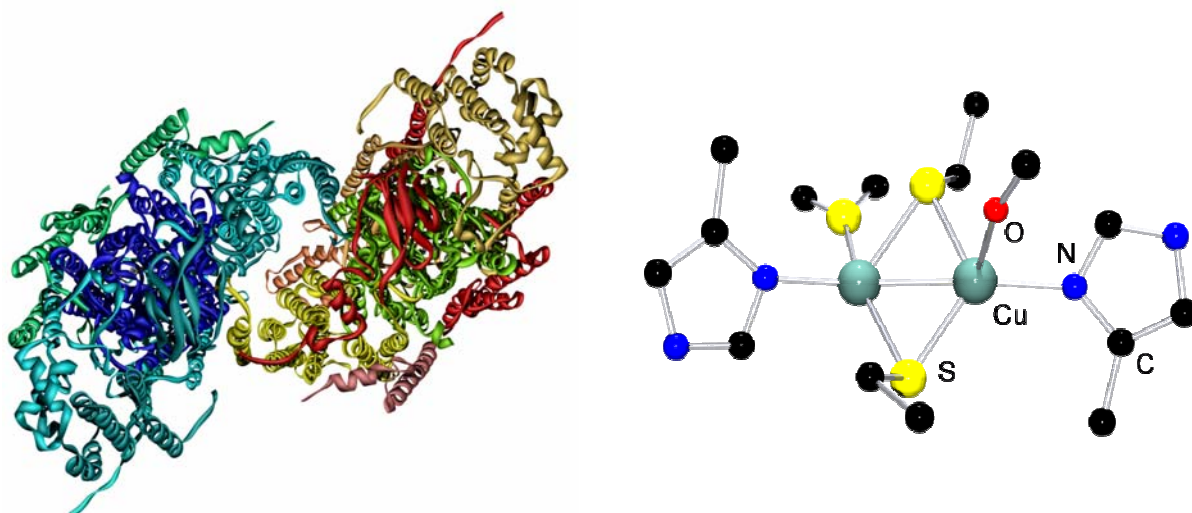


Abb. I-4: Kristallstruktur der CCO aus Rinderherzmitochondrien [1OCC]:
Enzym (links), reaktives Zentrum (rechts).⁵⁸

Durch EXAFS-Untersuchungen wurde erstmals die Cystein-Verbrückung beider Cu-Atome im aktiven Zentrum nachgewiesen.⁶⁰ Einkristallstrukturanalyse der vollständigen Enzyme aus *Paracoccus denitrificans*⁵⁹, *Thermus thermophilus*⁶¹ und Rinderherzmitochondrien⁵⁸ konnten den Aufbau des Cu_A-Zentrums eindeutig klären und die EXAFS-Ergebnisse bestätigen (vgl. Abb. I-4 und Kap. V.). Demzufolge besitzt das gemischtvalente Cu_A-Zentrum einen sehr kurzen Cu-Cu-Abstand von 2.4 bis 2.5 Å und zeigt im oxidierten Zustand ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften. Im UV-Bereich findet man eine schwache Absorption bei 830 nm und im EPR-Spektrum eine ^{63,65}Cu-Kopplung mit sehr kleiner g-Anisotropie. Das charakteristisch aufspaltende Septett im A_{II}-Bereich, kommt vermutlich durch Wechselwirkungen eines Elektronenspins mit zwei äquivalenten Kernspins (I = 3/2) zustande.^{62,63} Trotz intensiver Forschung in den letzten Jahren gibt es bis heute nur wenige Komplexe, die die strukturellen und chemischen Eigenschaften des Cu_A-Zentrums befriedigend modellieren können. So konnte bei weiterführenden Untersuchungen das spektroskopische Verhalten eines von TOLMAN synthetisierten gemischtvalenten Komplexes untersucht werden, dessen EPR-Spektrum große Ähnlichkeiten mit dem Spektrum des Cu_A-Zentrums aufweist.⁶⁴ Diese Modelle benutzen meist maßgeschneiderte multifunktionelle Liganden, die durch ihre geometrische Anordnung der funktionellen Gruppen die koordinative Umgebung im Protein weitgehend simulieren.

⁶⁰ G. Henkel, A. Müller, S. Weisgräber, G. Buse, T. Soulimane, G.C.M. Steffens, H.-F. Nolting, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1615.

⁶¹ T Soulimane, G.Buse, G.P. Bourenkov, H.D. Bartunik, R. Huber, M.E. Than, *EMBO J.*, **2000**, 19, 1766.

⁶² W.E. Antholine, D.H.W. Kastrau, G.C.M. Steffens, G. Buse, W.G. Zumpft, P.M.H. Kroneck, *Eur. J. Biochem.*, **1992**, 209, 875.

⁶³ W. Kaim, M. Moscherosch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 3185.

⁶⁴ R.P. Houser, V.G. Young Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2101.

II. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Kupfer- und Nickelkomplexe mit terminalen Stickstoffliganden und zusätzlichen Chalkogendonorfunktionen haben eine herausragende Bedeutung in der Biochemie dieser Metalle und sind Bestandteile von aktiven Zentren lebenswichtiger Metalloproteine. Die vorrangige Zielstellung dieser Arbeit stellt die Synthese und Umsetzung biomimetischer Komplexe dar.

Im Gegensatz zu den zahlreichen und gut charakterisierten homoleptischen Thiolatkomplexen des Nickels und seiner schwereren Homologen sind deren heteroleptische Verbindungen nicht systematisch auf ihre Verwendung als Synthone für die Modellierung der [NiFe]-Hydrogenasezentren untersucht worden. Zuerst sollen daher geeignete Synthone mit heteroleptischer Ligandensphäre synthetisiert werden. Dabei werden die Auswirkungen einer systematischen Veränderung der S-Donorfunktionen auf die Strukturen und Eigenschaften entsprechender Reaktionsprodukte untersucht. In einem nachfolgenden Schritt sollen mit Eisencarbonylkomplexen mögliche Synthesewege für heteronukleare Komplexe erarbeitet werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Umgebung des Nickels in der [NiFe]-Hydrogenase mit verbrückenden S-Donorfunktionen nachzubilden, besteht in der Verwendung chelatisierender (N_2S_x)-Liganden. Bei früheren Untersuchungen wurde das Nickelatom quadratisch-planar von diesen Liganden gebunden. Durch geeignet modifizierte Liganden des (N^R_2S)-Typs soll jetzt versucht werden unter Beibehaltung der Schwefelverbrückung die Koordinationsumgebung und -zahl des Nickels in den erwarteten Verbindungen zu variieren. Darüber hinaus sollen wenn möglich die erhaltenen Produkte im Hinblick auf Strukturlösungsstrategien mittels EXAFS-Methoden untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit steht die systematische Untersuchung von Kupfer-Komplexen mit Chelatliganden des ($N^R_2S_x$)-Typs im Vordergrund. Bis jetzt ist nur ein gemischtvalenter Modellkomplex für die CCO bekannt, der einen annähernd geeigneten Satz von Donorfunktionen besitzt. Durch die Verwendung von modifizierten Chelatliganden des (N^R_2S)-Typs, soll das Komplexierungsverhalten von Cu(I)- und Cu(II)-Ionen untersucht werden.

Ein weiterer Weg gemischtvalente Kupferkomplexe zu bekommen, geht von $Cu^{II}(N^R_2S_2)$ -Verbindungen aus, die mit reaktiven Cu(I)-Salzen umgesetzt werden. Dabei soll die Redoxstabilität der $Cu(N^R_2S_2)$ -Verbindungen ausgenutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit war ein neuer Syntheseweg ausgehend von $Cu^I(N^R_2S_2^{Me})$ -Verbindungen zu erarbeiten, der den

II. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Zugang zu gemischtvalenten $\text{Cu}(\text{N}^{\text{R}}_2\text{S}_2^{\text{Me}})$ -Verbindungen mit neuartigem Strukturaufbau erschließt.

Bei der Untersuchung der Reaktionen und der entsprechenden Reaktionsprodukte wird der methodische Schwerpunkt auf die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelegt. Daher ist es erforderlich, dass die synthetisierten Verbindungen in Form von Einkristallen, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen, isoliert werden. Die Verbindungen sollen weiterhin mit den gängigen spektroskopischen Methoden charakterisiert werden.

III. Übergangsmetallkomplexe mit *btm*gp als chelatisierenden Liganden

III.1 1,3-Bis(N,N'-tetramethylguanidino)propan: Ein neutraler zwei-zähliger mehrfachalkylierter Guanidin-Ligand

Der Synthese und Charakterisierung neuartiger Ligandensysteme kommt in der Komplexchemie eine große Rolle zu. Diese Liganden bestimmen maßgeblich durch ihren Aufbau die Stabilität der gebildeten Komplexe.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Übergangsmetallkomplexe enthalten neben einem geeigneten Stickstoffligandensystem noch weitere Chalkogen-Donorfunktionen. Das Stickstoffdonor-Ligandensystem soll die Metallionen in den entsprechenden Oxidationsstufen stabilisieren. Die enthaltenen Chalkogen-Donorfunktionen sollen, mit ihren zu weiteren Bindung befähigten Elektronenpaaren, Kopplungsprodukte mit anderen Metallkomplexen ermöglichen (s. Kap. III.3.1). Dieser Sachverhalt ist nicht trivial, da Kopplungen meist mit einer Änderung der Koordinationsgeometrie verbunden ist, so dass viele Liganden nur für bestimmte Geometrien eine geeignete Stabilisierung bewirken.

Präparative Aspekte wie Ladungskontrolle (Vermeidung einer hohen negativen Ladung des Liganden, damit keine ungünstige Gesamtladung des Komplexes resultiert), Berücksichtigung der Härte oder Weichheit von Donorfunktionen (HSAB-Konzept),⁶⁵ sowie die Löslichkeit der resultierenden Komplexe stellen weitere Kriterien bei der Ligandenauswahl und -synthese dar. Die Donorfunktionen des Liganden sollen denen des Histidinrestes (N(*His*)), insbesondere der basischen δ -Imin-Donorfunktion, ähneln. Bisher verwendete chelatisierende Schiff-Base- und Aminliganden werden einem großen Teil dieser Ansprüche gerecht. Durch die Verwendung von Imidoharnstoff (Guanidin), als Donorfunktion, ist es möglich eventuell auftretende Ladungsdefizite an Metallionen, in den zu erwartenden Verbindungen, zu erniedrigen. Guanidine sind mit die stärksten organischen Basen {pK_a ([HTMG]I) = 13.6; in Wasser bei 25 °C} die bekannt sind,⁶⁶ da die positive Ladung der protonierten Form vollständig delokalisiert ist.

Tetraalkylierte Guanidine bilden sehr leicht Übergangsmetallkomplexe mit Cr(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, Pd(II)-, Pt(II)- und Zn(II)-Salzen,^{67,68} jedoch sind bisher nur wenige dieser

⁶⁵ R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.

⁶⁶ S. Patai, *The chemistry of amidines and imidates*, J. Wiley & Sons, New York, **1991**, Volume 2, S. 485.

⁶⁷ R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 11.

⁶⁸ W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.*, **1994**, 127, 829.

Verbindungen strukturell charakterisiert worden.^{69,70} Durch Verbindung zweier Guanidin-Funktionen kann man einen chelatisierenden Liganden erhalten, der Metallionen in wechselnde Koordinationsgeometrien und Oxidationsstufen stabilisieren sollte. Der resultierende zweizählige Ligand 1,3-Bis(N,N'-tetramethylguanidino-)propan (*btmcp*) wurde in der Arbeitsgruppe POHL⁷¹ synthetisiert. Die erfolgreichen Synthesen von Cu-,⁷² Ag- und Fe⁷³-Komplexen regten die hier durchgeführten weitergehenden Untersuchungen an. Um Vergleichsmöglichkeiten zu den bereits bekannten Komplexen zu haben, wurde darauf geachtet, dass ähnliche Arenthiolat-Liganden verwendet wurden, die auch schon bei vorhergehenden Untersuchungen benutzt wurden.

III.1.1 Synthese des verwendeten *btmcp*-Liganden.

Der freie Ligand *btmcp* lässt sich gemäß des in Abb. III-2 dargestellten Schemas aus 1,3-Dibrompropan und frisch destilliertem 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) herstellen (vgl. Abschn. VI.3.7). TMG wird dabei - zur Gewährleistung einer quantitativen Umsetzung - im großen Überschuss verwendet und fungiert gleichzeitig als Lösungsmittel. Nach ca. 12 h Rühren bei 100 °C kann das Produkt dieser nukleophilen Substitutionsreaktion (S_N), das entsprechende Bis-Hydrobromid *btmcp*·2HBr, durch Behandlung mit Natrium-Ethanolat in den freien Liganden *btmcp* überführt werden (vgl. Abb. III-1). Nach Entfernung des Ethanols und Rückgewinnung des überschüssigen TMG im Vakuum (ca. 10 mbar) lässt sich der freie Ligand durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum isolieren. Der Verlauf der Reaktion und die Reinheit der Substanzen lassen sich mittels ¹H-NMR-Spektroskopie kontrollieren (vgl. Tab. III-1). Bei der Verbindung *btmcp* handelt es sich um ein leuchtend gelbes Öl, das extrem luftempfindlich ist, unter reiner Stickstoffatmosphäre jedoch über Wochen gelagert werden kann.

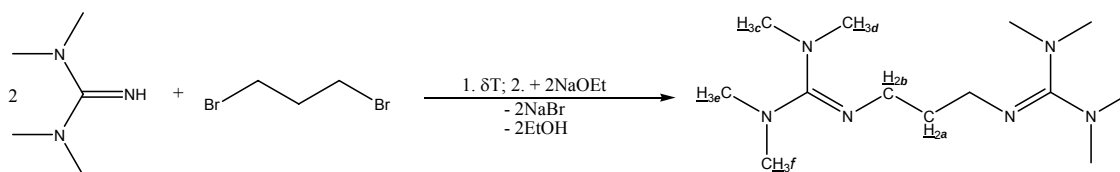


Abb. III-1: Reaktionsschema zur Synthese von *btmcp*.

⁶⁹ N. de Vries, C. E. Costello, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1348.

⁷⁰ W. Schneider, A. Bauer, A. Schier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1997**, 130, 1417.

⁷¹ S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3473.

⁷² J. Schneider, *Dissertation, Shaker-Verlag*, **2000**, Duisburg.

⁷³ M. Harmjanz, *Dissertation*, **1997**, Oldenburg.

Tab. III-1: Chemische Verschiebung (δ [ppm]) und Multiplizität der Signale, sowie zugehörige Kopplungskonstante (3J [Hz]).

	a [ppm]	b [ppm]	c/d [ppm]	e/f [ppm]	$^3J_{ab}$ [Hz]
<i>btm</i> gp	1.72 (<i>qi</i>)	3.13 (<i>t</i>)	2.60 (<i>s</i>)	2.68 (<i>s</i>)	6.62

III.1.2 Das unterschiedliche Komplexierungsverhalten des *btm*gp-Liganden.

In früheren Arbeiten wurden die Koordinationseigenschaften des *btm*gp-Liganden für Übergangsmetalle wie Cu, Ag und Fe untersucht. Es wurden verschiedene Metallsalze ($M(X)_n = LiI, CuI, FeI_2, CuCl_2, AgI$ ($n = 1,2$) und $[Cu(MeCN)_4][Y]$ mit $Y = BF_4^-, PF_6^-$) mit dem chelatisierend bindenden *btm*gp-Liganden in aprotischen Lösungsmitteln gemäß des in Abb. III-2 dargestellten Reaktionsschemas umgesetzt. Dabei konnten für die koordinierenden Metallhalogenide^{72,73} chelatisierende Anbindungen gefunden werden. Bei den Kupfer-(I)-Salzen mit nicht-koordinierenden Anionen, wie BF_4^- und PF_6^- , wird das Kupferatom verbrückend vom *btm*gp-Liganden koordiniert.⁷⁴

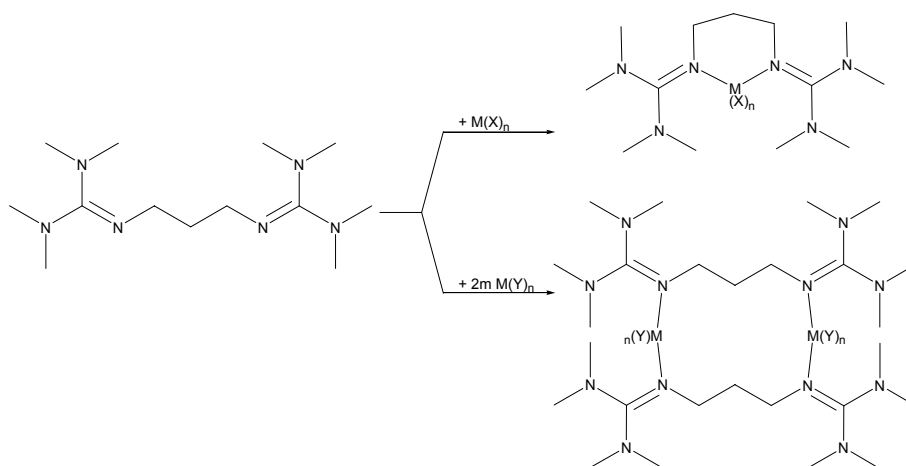


Abb. III-2: Darstellung von *btm*gp-Komplexen von Metallsalzen mit koordinierenden und nicht-koordinierenden Anionen.

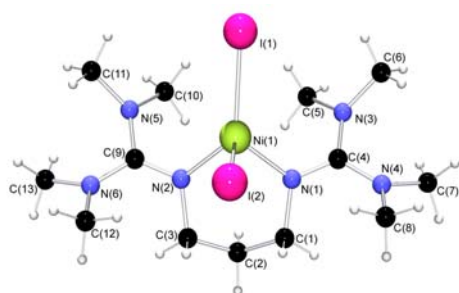
III.2. Synthese von *btm*gp-Übergangsmetallkomplexen mit zusätzlichen Halogenidliganden

In dieser Arbeit wird die Untersuchung der Koordinationseigenschaften des *btm*gp-Liganden auf Nickel, Palladium und Cobalt ausgeweitet. Die Isolierung der Metallkomplexe **1** und **3** erfolgt durch direkte Kristallisation aus warmen (ca. 70°C) MeCN-Lösung von **1** und **3**. Oder durch Eindiffundieren (Gasphasendiffusion) von Diisopropylether in eine Lösung des Komplexes **2** in THF in nahezu quantitativer Ausbeute.

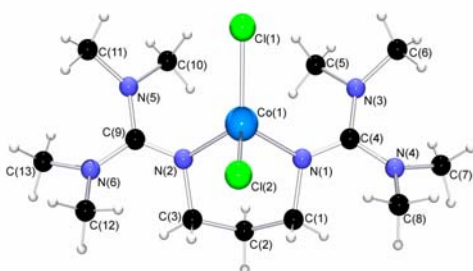
⁷⁴ für $[Cu(MeCN)_4][PF_6]$ S. Herres, *Diplomarbeit*, **2002**, Paderborn.

III.2.1 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

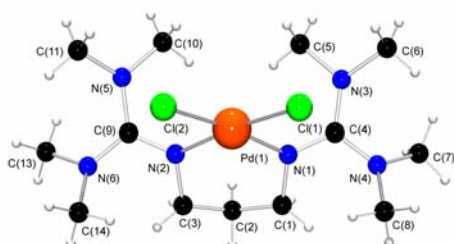
III.2.1.1 Kristallstrukturanalysen der Komplexe des $[MX_2(btmgp)]$ -Typs.



(a) $[NiI_2(btmgp)]$ (1)



(b) $[CoCl_2(btmgp)]$ (2)



(c) $[PdCl_2(btmgp)]$ (3)

Abb. III-3: Kristallstrukturen von 1-3.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Erkalten einer heißen Lösung von **1** und **2** in MeCN oder durch Gasphasendiffusion von Diisopropylether in Lösung von **3** in THF erhalten. Alle Kristalle bestehen aus isolierten Molekülen von **1**, **2** oder **3**. Die asymmetrische Einheit enthält für **1** und **2** jeweils zwei und für **3** vier Moleküle. Die Molekülstrukturen der Komplexe **1-3** (vgl. Abb. III-3) weisen unterschiedliche Koordinationsgeometrien der jeweiligen Metallzentren auf. Sie reichen von verzerrt tetraedrisch in **1** (d^8 -Ni) und in **2** (d^7 -Co) bis zu quadratisch-planar in **3** (d^8 -Pd). Die Strukturdaten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **1-3** sind in Tab. III-2 zusammengefasst. In den Komplexen werden die Metallzentren durch die beiden propylen-verbrückten Imin-Stickstoff-Donorfunktionen des *btmgp*-Liganden chelatartig unter Bildung eines heterozyklischen Sechsrings koordiniert.

Dieser Sechsring besitzt für alle Komplexe **1** bis **3** eine Sessel-Konfiguration. In dieser Konfiguration stimmt die lokale Symmetrie der Metallkoordination mit einer senkrecht zur N-N-Verbindungsachse auftretenden Spiegelebene

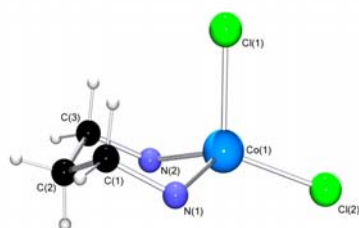
überein. Für Komplex **3** ist der Bisswinkel des Liganden (N-Pd-N) mit $92.36(51)^\circ$ gegenüber 90° leicht aufgeweitet. Die N-Pd-Cl- Winkel liegen zwischen 87.8° und 88.3° . Das Mittel über alle Winkel beträgt 89.8° und liegt damit sehr nah bei einem idealen Winkel von 90° für eine quadratisch-planare Koordination. Im Gegensatz zu **3** weist die Verbindung $[CuCl_2(btmgp)]$ eine verzerrte quadratisch-planare Koordination auf. Diese Anordnung geht

III. Übergangsmetallkomplexe mit *btmcp* als chelatisierenden Liganden

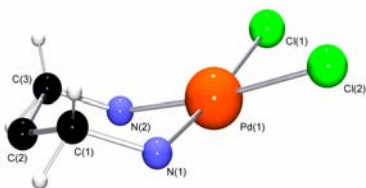
mit dem Verlust der Spiegelebene einher. Der Komplex weist in Näherung eine C_2 -Achse auf, die durch das Metall- und das C(2)-Brückenkopfatom verläuft, und statt der Sessel- resultiert eine Twist-Konformation.⁷² (vgl. Abb. III-4c)

Tab. III-2: Ausgewählte Strukturdaten der Komplexe **1-3**.

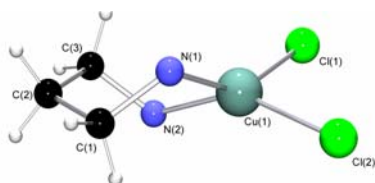
Komplex	$[\text{NiI}_2(\text{btmcp})](\mathbf{1})$	$[\text{CoCl}_2(\text{btmcp})](\mathbf{2})$	$[\text{PdCl}_2(\text{btmcp})](\mathbf{3})$
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
Gitterkonstanten	$a = 9.440(1) \text{ \AA}$ $b = 10.322(1) \text{ \AA}$ $c = 12.815(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 69.59(1)^\circ$ $\beta = 87.80(1)^\circ$ $\gamma = 63.92(1)^\circ$ $R1 = 0.0288$ $wR2 = 0.0518$	$a = 9.360(1) \text{ \AA}$ $b = 9.751(1) \text{ \AA}$ $c = 12.536(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 69.70(1)^\circ$ $\beta = 88.04(1)^\circ$ $\gamma = 65.55(1)^\circ$ $R1 = 0.0297$ $wR2 = 0.0733$	$a = 7.091(2) \text{ \AA}$ $b = 13.409(4) \text{ \AA}$ $c = 19.815(5) \text{ \AA}$ $R1 = 0.1173$ $wR2 = 0.3282$
M-X (X = I 1 ; Cl 2, 3)	2.608(6)	2.275(5)	2.325(4)
M-N [Å]	1.963(3)	2.005(11)	2.029(13)
N _{Imin} -C _{Imin} [Å]	1.327(5)	1.316(2)	1.332(20)
N-M-N [°]	95.71(12)	97.20(6)	92.36(51)
X-M-X [°]	105.29(18)	110.3(2)	90.89(14)
$\angle$ N-M-X [°]	112.73(9)	111.73(4)	89.82



a) **2**
Sessel-Konformationen



b) **3**



c) $[\text{CuCl}_2(\text{btmcp})]$
Twist-Konformation

Abb. III-4: Grundgerüst $\text{MCl}_2(\text{btmcp})$.

Die Koordinationsgeometrie des Nickel- und Cobaltions in **1** und **2** lässt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben. Dabei beträgt der Bisswinkel des Liganden (N-M-N) für Co $97.20(6)^\circ$ und für Ni $95.71(12)^\circ$. Die N-M-X (X = Cl (für Co); I (für Ni)) Winkel liegen für Cobalt in einem Bereich von $102.9(4)^\circ$ bis $120.9(4)^\circ$ und für Nickel in den Grenzen von $98.7(9)^\circ$ bis $128.2(9)^\circ$. Im Vergleich zum Diederwinkel eines regulären Tetraeders (90°) ist bei **1** und **2** - definiert durch die Ebenen N1N2M1 bzw. X1X2M1- dieser Wert mit $87.5(4)^\circ$ für **1** und $89.0(6)^\circ$ für **2** leicht erniedrigt. Beim Vergleich der Verbindung **1** und **2** mit $[\text{FeI}_2(\text{btmcp})]$ fällt auf, dass alle annähernd gleiche Konformationen aufweisen (vgl. Abb. III-4). Die basalen Ebenen des Sessels in **1** und **2** werden durch die Atome N(1), N(2), C(1) und

C(3) definiert. Das Metallion und das C(2)-Atom der Propylenbrücke befinden sich in Abständen von 0.825/ -0.717 Å (**1**) und 0.959/ -0.730 Å (**2**) auf den gegenüberliegenden Seiten dieser Ebene. Die Halogenid-Liganden besetzen fast identische Positionen in Nachbarschaft zur trans-ständigen Me₂N-Gruppe (relativ zur verbrückenden Propylenfunktion an der Imin-Funktion). Diese bevorzugte Position der Halogenid-Liganden resultiert aus dem sterischen Anspruch der Guanidingruppen des *btm*gp-Liganden. Die Anordnung der Guanidineinheiten der Komplexe **1** - **3** ist nicht planar, sondern um die C-N-Bindung der Alkyl-Amino- und -Iminofunktion verdreht. Diese Verdrehung begrenzt die entgegengerichtete Tendenz der Guanidinfunktion, eine planare sp²-hybridisierung für das Imin-C-Atom zu bilden.

III.2.2 Spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **1-3**, **A** und **B**.

III.2.2.1 UV-Vis-Spektroskopie

Die einzelnen Metallzentren in den Komplexen **1** und **2** sind verzerrt tetraedrisch von jeweils zwei Stickstoff- und zwei Halogenidatomen koordiniert. Als weitere Komplexe wurden die Verbindungen [NiCl₂(*btm*gp)] (**A**) und [NiBr₂(*btm*gp)] (**B**) dargestellt. Beide Verbindungen **A** und **B** fallen nur als mikrokristalline Produkte an und konnten daher nicht röntgenkristallographisch untersucht werden. Die Koordination von **A** und **B** lässt sich durch IR-Messungen eindeutig als verzerrt tetraedrisch bestimmen. Als einziger Komplex in dieser Untersuchung ist **3** quadratisch-planar von zwei Stickstoff- und zwei Chloratomen koordiniert. Alle Metallzentren liegen in der Oxidationsstufe +2 vor, Cobalt besitzt damit eine d⁷-, Nickel und Palladium eine d⁸-Elektronenkonfiguration. Die direkte N₂X₂-Koordinationsphäre (X= Cl, Br, I) besitzt für **1**, **2**, **A** und **B** eine C₂-Symmetrie, wogegen eine einheitliche Ligandensphäre aus vier gleichen Liganden in der höheren Symmetrie T_d resultieren würde. Prinzipiell liegt ein Koordinationspolyeder der Symmetrie T_d vor. Diese Idealsymmetrie wird durch die heteroleptischen Liganden auf C_{2v} reduziert und durch die nicht ideale Anordnung der Ligandenatome auf C₂ reduziert. Diese geringen Abweichungen erlauben jedoch nach wie vor eine qualitative Diskussion des Spektrums in der Punktgruppe T_d. Entsprechend erfolgt die Zuordnung der Absorptionsbanden basierend auf einem Tanabe-Sugano-Diagramm eines Metalls (d⁸ = Ni, d⁷ = Co) mit tetraedrischer Koordination.

[NiCl₂(*btm*gp)] (**A**):

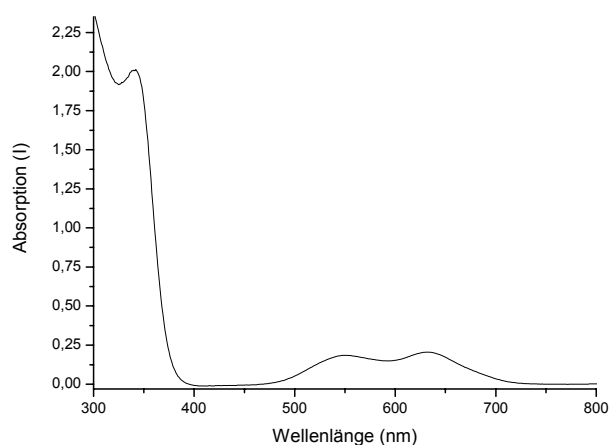


Abb. III-6: UV/Vis-Spektrum von [NiCl₂(*btm*gp)] (**A**).

Das UV/Vis-Spektrum von **A** zeigt ausgeprägte Banden von zwei *d-d*-Übergängen bei 632 nm ($\epsilon = 96 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 550 nm ($\epsilon = 86 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Diese beiden Banden können unter Annahme einer idealen tetraedrischen Umgebung um das Ni-Ion den beiden erlaubten Übergängen ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$ und ${}^3\text{A}_{2g} \leftarrow {}^3\text{T}_{1g}$ zugeordnet werden. Im Spektrum unterhalb 400 nm ist ein Charge-Transfer-Übergang bei 342 nm ($\epsilon = 939 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) erkennbar.

[NiBr₂(*btm*gp)] (**B**):

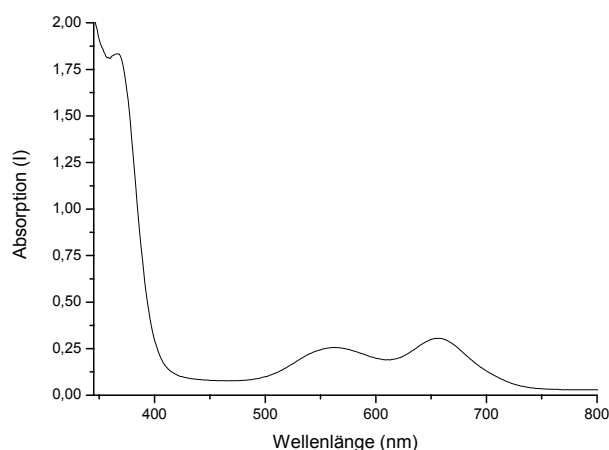


Abb. III-7: UV/Vis-Spektrum von [NiBr₂(*btm*gp)] (**B**).

Im UV/Vis-Spektrum der Verbindung **B** kann man zwei *d-d* Übergänge bei 656 nm ($\epsilon = 175 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 562 nm ($\epsilon = 146 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) detektieren. Die beiden Absorptionsbanden sind im Vergleich zu **A** zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Dies stimmt mit

den Erfahrungen der spektrochemischen Reihe sehr gut überein. Wenn man auch hier eine idealen tetraedrischen Umgebung für **B** annimmt, so können beide Übergänge als ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ und ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ zugeordnet werden. Bei höheren Energien ist das Spektrum von einem symmetrie-erlaubten Charge-Transfer-Übergang bei 366 nm ($\epsilon = 1046 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dominiert. Auch diese Bande ist wie die *d-d* Übergänge zu größeren Wellenlängen hin verschoben.

$[\text{NiI}_2(\text{btmcp})]$ (**1**):

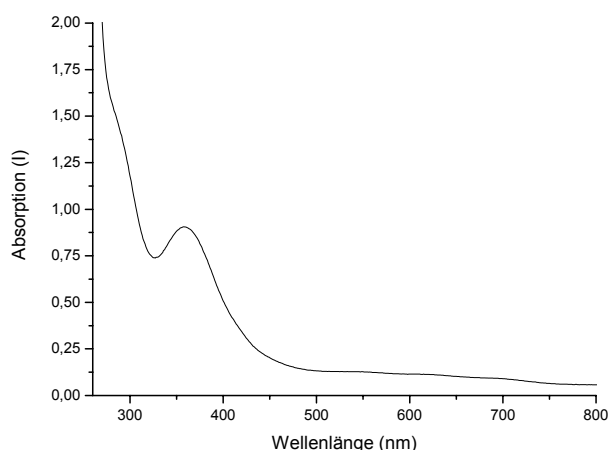


Abb. III-8: UV/Vis-Spektrum von $[\text{NiI}_2(\text{btmcp})]$ (**1**).

Die Verbindung **1** besitzt durch das Ni-Ion acht *d*-Elektronen und somit einen 3F -Grundterm. Durch die verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung sollten für diesen Komplex zwei erlaubte Banden zu identifizieren sein. Die zwei Übergänge werden nach steigender Energie aufgezählt: ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ und ${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$. Durch die heteroleptische Ligandensphäre wird die Symmetrie von **1** erniedrigt, und es sollten weitere Banden zu detektieren sein. Das UV/Vis-Spektrum von **1** zeigt eine ausgeprägte Bande bei 358 nm ($\epsilon = 924 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Diese Absorptionsbande kann nicht einwandfrei zugeordnet werden. Des Weiteren ist das Spektrum sehr bandenarm, eine definierte charge-transfer-Bande ist im Messbereich nicht zu erkennen, allerdings zeigt sich bei 292 nm eine deutlich erkennbare Schulter.

[CoCl₂(*btmcp*)] (**2**):

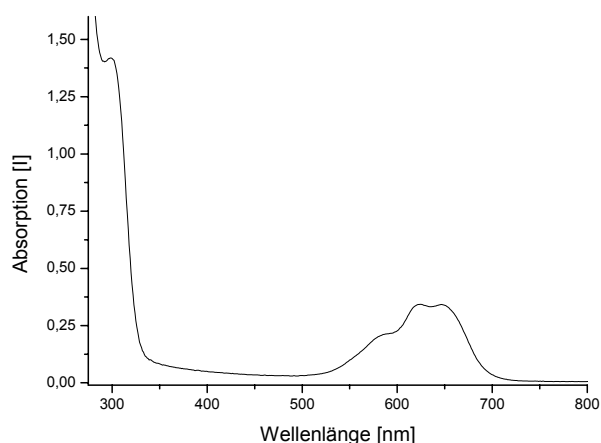


Abb. III-9: UV/Vis-Spektrum von [CoCl₂(*btmcp*)] (**2**).

Das Spektrum von **2** unterscheidet sich von den vorhergehenden UV/Vis-Spektren aufgrund des verwendeten Zentralions, da in **2** das Co-Ion eine d^7 -Elektronenkonfiguration hat. Der Grundterm für diese Konfiguration ist 4F , und bei tetraedrische Koordination spaltet der 4F -Term in folgende Energieterme auf: $^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$ und $^4T_{1g}$. Das Elektronenspektrum von **2** in MeCN zeigt drei dicht beieinander liegende Übergänge mit Maxima bei 646 nm ($\epsilon = 234 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 624 nm ($\epsilon = 240 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 590 nm ($\epsilon = 150 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ähnlich wie bei **1** tritt nicht das erwartete Absorptionsverhalten des Komplexes auf, sondern durch die erniedrigte Symmetrie, die durch die heteroleptische Ligandensphäre erzwungen wird, kommt es zu einer Aufspaltung der vorhandenen Energieniveaus. Eine eindeutige Zuordnung der Banden zu den elektronischen Übergängen ist nur mittels intensiver theoretischer Berechnungen möglich. Im kurzwelligen Bereich kann ein Charge-Transfer-Übergang bei 298 nm ($\epsilon = 994 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) gefunden werden.

[PdCl₂(*btmgp*)] (**3**):

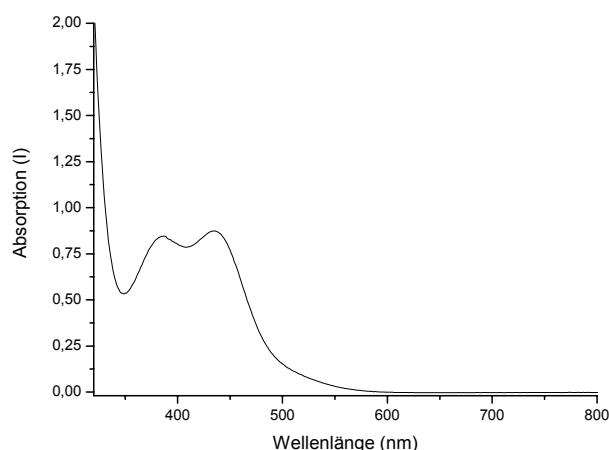


Abb. III-10: UV/Vis-Spektrum von [PdCl₂(*btmgp*)] (**3**).

Im Falle des planaren Komplexes [PdCl₂(*btmgp*)] liegt idealisiert eine Koordinationsgeometrie der Punktgruppe D_{4h} vor. Diese wird wiederum durch die heteroleptischen Liganden auf die Punktgruppe C_{2v} reduziert. Das Elektronenspektrum von **3** zeigt zwei erlaubte *d-d* Übergänge bei 435 nm ($\epsilon = 548 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 387 nm ($\epsilon = 530 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Das sehr bandenarme Spektrum zeigt im Messbereich keine definierte Charge-Transfer-Bande.

III.2.2.2 IR-Spektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie (IR und Raman) stellt eine weitere Methode dar, um eine schnelle Überprüfung der Koordination der Liganden an das Metallzentrum zu bestimmen, aber auch um eine eindeutige Identifizierung von Verbindungen zu ermöglichen. Besonders die Raman-Spektroskopie bietet eine gute Ergänzung zur IR-Spektroskopie. Mit ihr ist der direkte Vergleich von Veränderungen der Polarisierung ($\delta\alpha/\delta q$, Raman) sowie des Dipolmomentes ($\delta\mu/\delta q$, IR) und die Identifizierung und Zuordnung von Schwingungsmodi möglich. Einschränkungen erfährt die Raman-Methode bei Verbindungen, die elektronische Übergänge (häufig *d-d*-Übergänge bei Metallionen mit nicht abgeschlossener *d*-Schale) im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lasers (Nd-„YAG“ 1064.8 nm) aufweisen.

In diesem Abschnitt werden die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften der *btmgp*-haltigen Verbindungen **1-3** und **A** und **B** diskutiert und charakterisiert. Bei den Verbindungen **1-2**, **A** und **B** kann man ein einheitliches Absorptionsspektrum erkennen, dass typisch für ein tetraedrisch-verzerrt koordiniertes Metallzentrum ist. Im Gegensatz dazu kann man bei **3** eine

andere Aufspaltung erkennen, die auf eine quadratisch-planare Koordination des Metallzentrums zurückzuführen ist (siehe Abb. III-11).

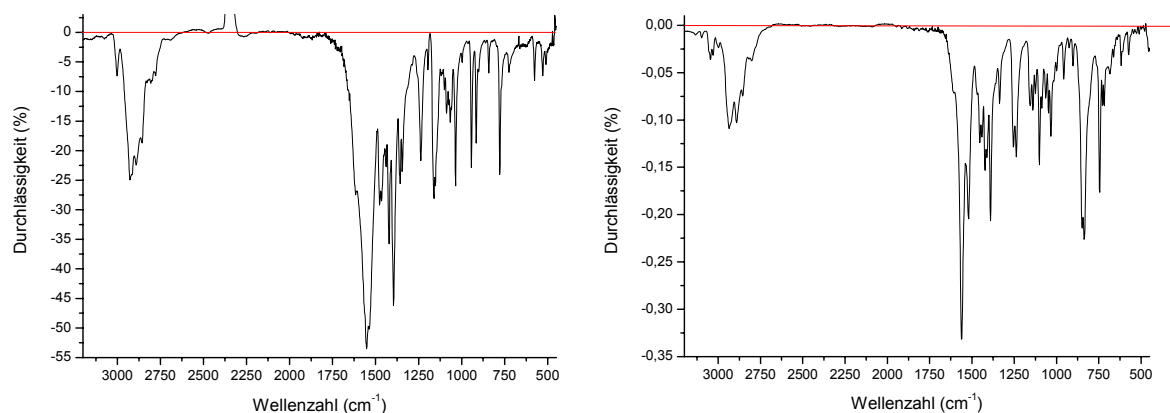


Abb. III-11: IR-Spektrum $[\text{NiCl}_2(\text{btmgp})]$ (**A**) (links); IR-Spektrum $[\text{PdCl}_2(\text{btmgp})]$ (**3**) (rechts).

Die IR-Spektren der Verbindungen **1-3**, **A** und **B** werden von dem *btmgp*-Liganden dominiert. Im Bereich um 3000 cm^{-1} können für alle Verbindungen diverse $\nu(\text{C-H})$ -Streckschwingungen erkannt werden. Mit mittleren Intensitäten treten $\nu_s/\nu_{as}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Streckschwingungen zwischen 3000 und 2850 cm^{-1} auf. Die Koordination durch verschiedene Übergangsmetalle verändert die Bandenlagen für die $\nu_s(\text{CH}_x)$ -Streckschwingung nicht wesentlich. Zwischen 2827 und 2773 cm^{-1} treten mit schwacher Intensität die $\nu_s(\{\text{N}\}-\text{CH}_3)_2$ -Streckschwingung auf. Die $\nu(\text{C=N})$ -Streckschwingung des *btmgp*-Liganden dominiert als stärkste Bande alle Spektren der unterschiedlichen Komplexe. Je nach verwendeten Übergangsmetallhalogenid verlagert sich die $\nu(\text{C=N})$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen (s. Tabl. III-3). Dies zeigt die außerordentliche Fähigkeit des *btmgp*-Liganden, Elektronendichte je nach Bedarf des Metallions zu übertragen.

Tab. III-3: Ausgewählte Schwingungen von Verbindungen des Typs $[\text{MX}_n(\text{btmgp})]$.

Komplex:	Wellenzahl $\nu(\text{C=N})$ [cm^{-1}]
$[\text{NiCl}_2(\text{btmgp})]$ (A)	1552
$[\text{NiBr}_2(\text{btmgp})]$ (B)	1549
$[\text{NiI}_2(\text{btmgp})]$ (1)	1539
$[\text{CoCl}_2(\text{btmgp})]$ (2)	1549
$[\text{PdCl}_2(\text{btmgp})]$ (3)	1562
$[\text{CuI}(\text{btmgp})]^{72}$	1565
$[\text{CuCl}_2(\text{btmgp})]^{72}$	1549
$[\text{FeI}_2(\text{btmgp})]^{72}$	1537

In **3** liegt das Pd-Ion in einer quadratisch-planaren Umgebung vor, was durch die Aufspaltung der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1562 und 1520 cm^{-1} erkannt werden kann.

Im Fingerprint-Bereich sind die Spektren durch die Dominanz des *btmgp*-Liganden identisch. Für **3** tritt bei 1255 und 1238 cm^{-1} jedoch eine Doppelbande auf, die bei den tetraedrisch koordinierten Komplexen nicht beobachtet werden kann (s. Abb. III-12 rechts).

III.2.2.3 Raman-Spektroskopie

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, können von den Verbindungen **1-2**, **A** und **B** keine Raman-Spektren aufgenommen werden. Bei der Verwendung des Nd-„YAG“-Lasers zersetzen sich die Proben, so dass keine eindeutigen Spektren ermittelt werden können.

In Abb. III-12 ist das Raman-Spektrum von **3** im Bereich von $100 - 1500\text{ cm}^{-1}$ abgebildet. Die ausgeprägten Linien zwischen 100 und 350 cm^{-1} werden den Pd-N und Pd-Cl-Schwingungen zugeordnet. Bei höheren Wellenzahlen (bis 1500 cm^{-1}) treten lediglich Linien des *btmgp*-Liganden auf, die keine Besonderheiten gegenüber dem freien Liganden besitzen und hier nicht besprochen werden.

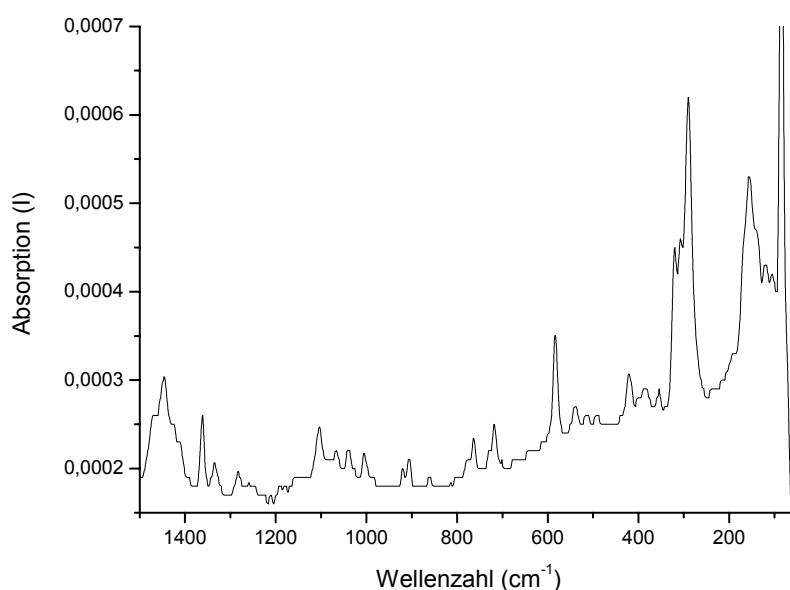


Abb. III-12: Raman-Spektrum von $[\text{PdCl}_2(\text{btmgp})]$ (**3**).

III.2.2.4 Elektrochemisches Verhalten der Komplexe **1**, **3** und **A**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften der folgenden Komplexe untersucht: $[\text{NiI}_2(\text{btmcp})]$ (**1**) und $[\text{PdCl}_2(\text{btmcp})]$ (**3**). Die Cyclovoltammogramme der einzelnen Verbindungen **1** und **A** sehen sich erwartungsgemäß sehr ähnlich, deshalb ist nur Komplex **1** in Abb. III-13 aufgeführt.

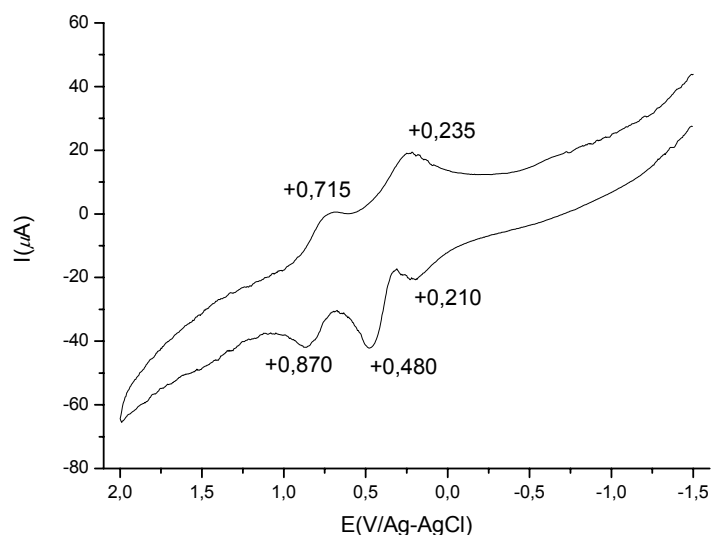


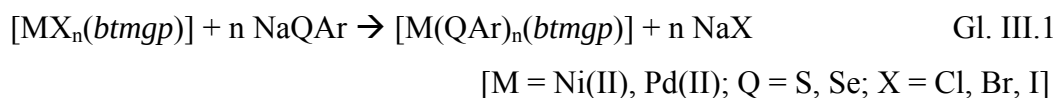
Abb. III-13: Cyclovoltammogramm von $[\text{NiI}_2\text{btmcp}]$ (**1**).

Das Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN (0,1 mol/L $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$; 100mV/s; Pt/Pt/SCE) zeigt im positiven Bereich einen irreversiblen und zwei quasi-reversible Elektronenübergänge. Die beiden quasi-reversiblen Elektronenübergänge bei E^0 (+0.358 V und +0.795 V) können in dieser Verbindung den redox-aktiven Komponenten des Ni(II)-Ions ($[E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+)] = +0.358 \text{ V/NHE}$) und der koordinierten Iodid-Anionen ($[E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-)] = +0.795 \text{ V/NHE}$) zugeordnet werden.

Das Cyclovoltammogramm von **3** in MeCN (0,1 mol/L $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$; 100mV/s; Pt/Pt/SCE) zeigt zwei irreversible Elektronenübergänge. Dabei handelt es sich vermutlich um irreversible Reaktionen des *btmcp*-Liganden.

III.3 Heteroleptische d^8 -Metall-Komplexe mit Arenchalkogenolaten

Die Synthese der in diesem Kapitel dargestellten Komplexe der 10. Gruppe erfolgt nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung (s. Gl. III.1):



Die Reaktion kann man allgemein als Salzmetathese bezeichnen. Das Halogenid wird durch den Chalkogenolatliganden verdrängt, und das entstehende Alkalihalogenid, das in dem verwendeten Lösungsmittel schlecht löslich ist, verschiebt die Reaktion zur Produktseite. Eine Schwierigkeit bei der Synthese heteroleptischer Chalkogenolatkomplexe nach Gleichung III.1 stellt die unterschiedliche Härte der verwendeten Liganden dar. Diese Härteunterschiede bedingt eine thermodynamische Schwächung der heteroleptischen Produkte zugunsten der homoleptischen Komplexe. Der Ligand (hier *btm*gp) mit seinen beiden Imin-Stickstoff-Donorfunktionen ist nach dem HSAB-Konzept von PEARSON ein harter Ligand.⁶⁵ Um eine Einschätzung der verwendeten Thiolat-Liganden vorzunehmen, wurden Berechnungen der Ladungsdichte der Thiolatfunktionen durchgeführt. Die Ladungsdichte der verwendeten Arenthiolate unterscheidet sich bis auf das Thiophenolat nur im geringen Maße. Die Einführung von +I -Substituenten in ortho-Position führt nicht zu einer Ladungserhöhung an der Thiolatfunktion, sondern erhöht die negative Ladung im aromatischen Ringsystem. Deshalb wurde das Hauptaugenmerk auf den sterischen Einfluss der Thiolat-Liganden gelegt und deren Auswirkungen auf die Struktur und Koordination des Nickels untersucht. Der sterische Anspruch der hier verwendeten Arenthiolaten steigt nach folgender Reihe:



Weiterhin sollen die hier dargestellten heteroleptischen Nickelkomplexe als Synthone für Modellkomplexe der [NiFe]-Hydrogenase eingesetzt werden (vgl. Kap. III.4).

III.3.1 Synthese von d^8 -Metall-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Arenchalkogenolatliganden

Die Umsetzungen von **B** mit Natriumarenthiolaten in einem Nickel/Thiolat-Verhältnis von 1 : 2 führen zu einkernigen Nickelkomplexen mit unterschiedlicher Ligandensphäre (s. Abb. III-14). Die beobachteten Koordinationsgeometrien variieren je nach verwendetem Arenthiolat, als Folge der unterschiedlich starken Ligandenfelder, zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Anordnung der Liganden.

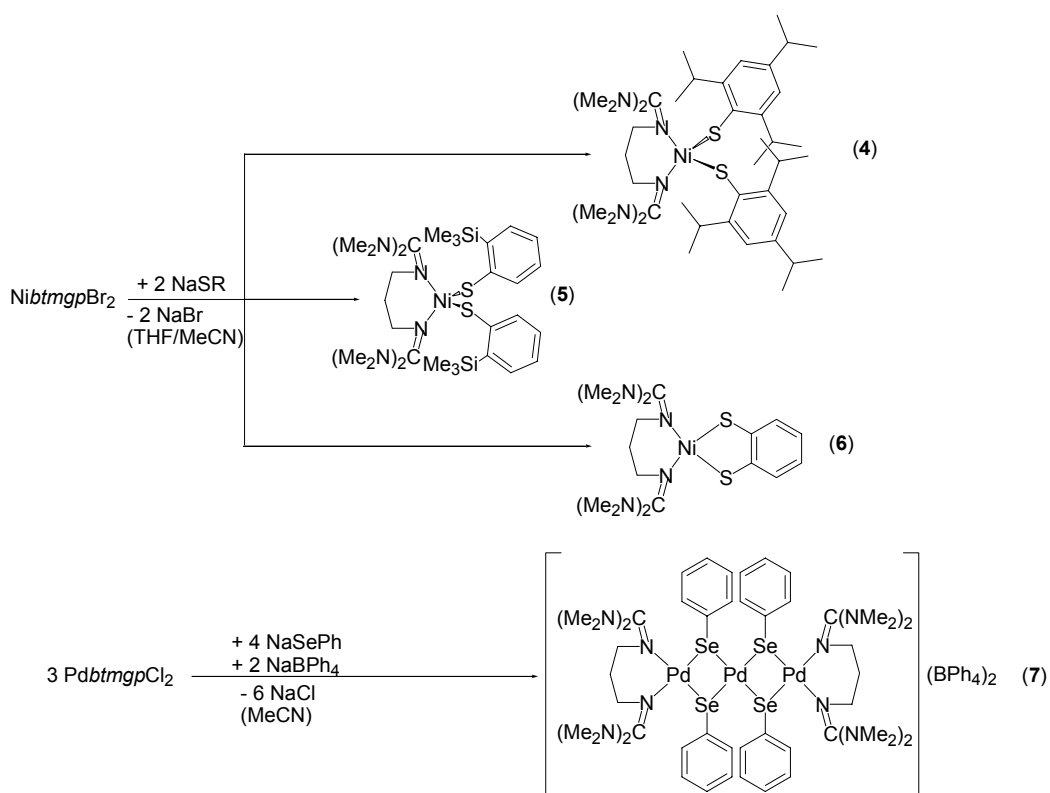


Abb. III-14: Reaktionsschema über die Umsetzungen von Übergangsmetallhalogenid-*btm*gp-Vorstufen mit verschiedenen Arenthiolaten.

Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle der verschiedenen Komplexe konnten durch verschiedene Kristallisationsmethoden isoliert werden. Der Komplex $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{STip})_2]$ (**4**) lässt sich durch Eindiffundieren von Diisopropylether in eine Lösung der Komplexverbindung erhalten. Geeignete Kristalle von $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{StmsiPh})_2]$ (**5**) konnten durch Überschichten der Reaktionslösung mit n-Hexan gewonnen werden. Die Verbindung $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{bdt})_2]$ (**6**) ließ sich durch Eindiffundieren von n-Hexan in das Filtrat der Reaktionsmischung erhalten.

III.3.2. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

III.3.2.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{STip})_2]$ (**4**)

Der Komplex **4** kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 9.484(2)$, $b = 19.790(5)$ und $c = 24.788(6)$ Å sowie $\beta = 93.43(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0513$ und $wR2 = 0.1298$. Kristalle von **4** bestehen aus diskreten Molekülen, die keine Wechselwirkungen untereinander aufweisen. In **4** ist das Zentralatom jeweils von zwei Stickstoff- und zwei Schwefelatomen

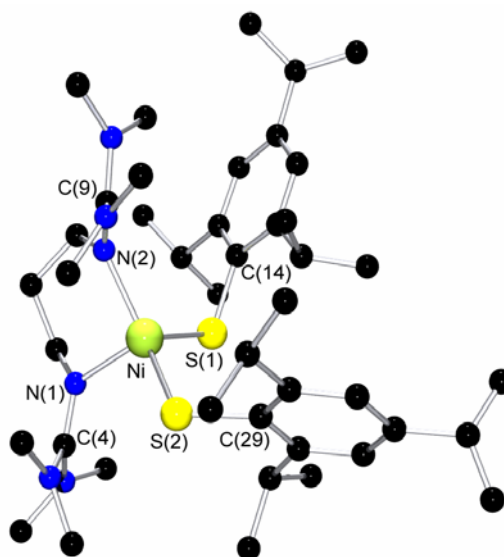


Abb. III-15: Kristallstruktur von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{STip})_2]$ (**4**) (ohne H-Atome).

verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Konformation von **4** besitzt eine sehr große Ähnlichkeit mit denen der in Kap. III.1.3 diskutierten Strukturen der Verbindungen **1** und **2**. Der Bisswinkel des Liganden (N-M-N) beträgt $94.54(9)^\circ$ und ist damit geringer als bei **1** und **2**. Dies kann mit dem großen Platzbedarf der Thiolat-Liganden erklärt werden. Der sich ausbildende heterocyclische Sechsring besitzt für **4** eine Sessel-Konformation und der Abstand des Nickelatoms über der Ebene liegt mit 0.911 Å in dem Bereich, der auch für **1** bestimmt wurde. Die Schwefeldonorfunktionen besetzen fast identische Positionen in Nachbarschaft zur trans-ständigen Me_2N -Gruppe, wie sie auch von den Iod-Liganden in **1** besetzt werden. Auch hier kann man die enge Verwandtschaft zu **1** erkennen. Die Abstände für Ni-N $2.015(2)$ Å und Ni-S $2.299(1)$ Å liegen in der Größenordnung der für $\text{Mbtmgp}(\text{SAr})_x$ -Komplexe gemessenen Werte.

III.3.2.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{StmsiPh})_2]$ (**5**)

Der Komplex **5** kristallisiert aus THF/n-Hexan orthorhombisch in der Raumgruppe Aba2 . Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 12.412(1)$, $b = 19.935(1)$ und $c = 15.445(1)$ Å bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0379$ und $wR2 = 0.0675$. Durch eine Spiegelebene im Molekül besteht die asymmetrische Einheit nur aus der halben Formeleinheit. Der Komplex weist annähernd eine C_2 -Achse

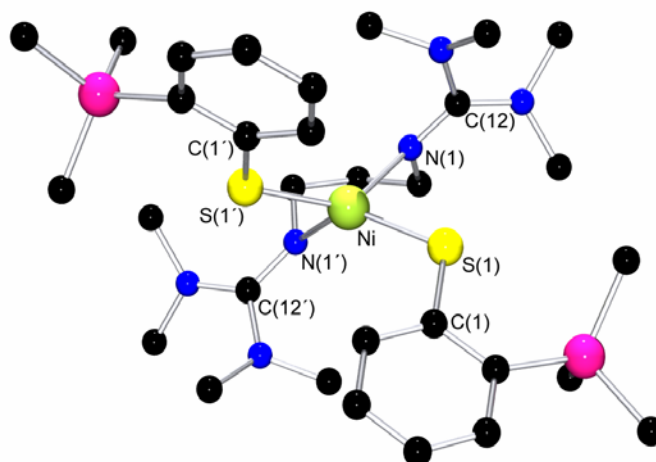


Abb. III-16: Kristallstruktur $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{StmsiPh})_2]$ (**5**)
(ohne H-Atome).

durch das Metall- und das Brückenkopfatom der Propylengruppe auf, und statt der Sesselresultiert eine Twist-Konformation (vgl. Abb. III-4c). Ursache für diese Anordnung ist die starke sterische Wechselwirkung zwischen den terminalen Dimethylamino-Gruppen und den Thiolatresten. Diese Gruppen weichen einander so aus, dass die NiN_2 - und die NiS_2 -Ebenen des idealisierten NiN_2S_2 -Quadrates um $36.6(5)^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Der Platzbedarf des Thiolat-Liganden zeigt sich auch in dem großen Bindungswinkel (S-Ni-S) von $123.25(5)^\circ$. Der Chelatbindungswinkel der Iminstickstoffatome (N-Ni-N) beträgt $91.05(14)^\circ$ und liegt im unteren Bereich der beobachteten Winkel für $\text{Mbtm}gp(\text{SAr})_2$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Pd(II)}$, $\text{S} = \text{SPh}$: 89.7° ; $\text{M} = \text{Fe(II)}$, $\text{S} = \text{STip}$: 93.3°).^{72,75}

III.3.2.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{bdt})]$ (**6**)

Der neutrale Komplex $[\text{Ni}(\text{btm}gp)(\text{bdt})]$ (**6**) (vgl. Abb. III-18) kristallisiert aus (MeCN/THF)/n-Hexan triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.840(1)$, $b = 10.943(2)$ und $c = 12.127(2)$ Å sowie $\alpha = 92.99(1)^\circ$, $\beta = 110.81(1)^\circ$ und $\gamma = 118.23(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0334$ und $wR2 = 0.0833$. Der Komplex **6** unterscheidet sich deutlich von den Verbindungen **4** und **5**. Der bifunktionelle Arenthiolat-Ligand zwingt der Konformation um das Nickelatom eine fast quadratisch-planaren Anordnung auf. Diese Anordnung ist für Ni^{2+} mit einer d^8 -Elektronenkonfiguration nicht ungewöhnlich, und die planare Umgebung der Donorfunktionen zeigt sich auch in dem

⁷⁵ S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 311, 106.

kleinen Diederwinkel von $12.00(5)^\circ$, der von den Ebenen Ni(1)N(1)N(4) bzw. N(1)S(1)S(2) gebildet wird.

Der Chelatbisswinkel der cis-ständigen Imin-Donorfunktion des *btmgp*-Liganden (N-Ni-N) liegt mit $93.71(8)^\circ$ im Bereich der in dieser Arbeit synthetisierten Ni(*btmgp*)(SAr)₂-Komplexe. Der S-Ni-S Bindungswinkel beträgt $90.86(2)^\circ$. Die Größe des Winkels in **6** ist vergleichbar mit den in den Verbindungen [M(*bipy*)(*bdt*)] (M = Ni, Pd, Pt). Hier verringert sich der Winkel von Ni zu Pd von 90.2° auf 88.7° .⁷⁶ Dieser Winkel lässt sich sehr gut mit dem starren

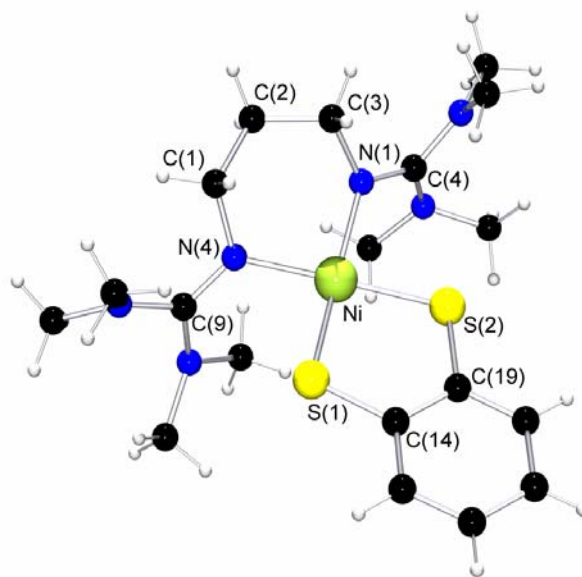


Abb. III-17: Kristallstruktur [Ni(*btmgp*)(*bdt*)] (**6**).

Aufbau des *bdt*-Liganden erklären. Der sich bildende heterocyclische Sechsring mit C(1)-C(3), N(1), N(4), Ni zeigt mit $0.99 \text{ \AA}$ die für alle gemessenen Ni*btmgp*S₂-Verbindungen größte Auslenkung des Nickelatoms aus der Ebene C(1), C(3), N(1), N(4) (vgl. Tabelle III-4). Die mittleren Bindungsabstände für Ni-N ($1.964(2) \text{ \AA}$) und Ni-S ($2.159(1) \text{ \AA}$) liegen im unteren Bereich der bisher beobachteten Abstände für eine chelatisierende Koordination des *btmgp*-Liganden unter Ausbildung eines heterocyclischen Sessels (Ni-N: $1.96 \text{ \AA}$; Ni-S: $2.16 - 2.30 \text{ \AA}$).

⁷⁶ T.M. Cocker, R.E. Bachmann, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1550.

III.3.2.4 Kristallstruktur von $[\text{Pd}_3(\text{btm}gp)_2(\text{SePh})_4][(\text{BPh}_4)_2]$ (**7** $[(\text{BPh}_4)_2]$)

Das Komplexsalz $[\text{Pd}_3(\text{btm}gp)_2(\text{SePh})_4][(\text{BPh}_4)_2]$ (**7** $[(\text{BPh}_4)_2]$) kristallisiert aus THF/Diisopropylether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.233(3)$, $b = 26.559(8)$ und $c = 17.026(5)$ Å sowie $\beta = 93.01(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0686$ und $wR2 = 0.2076$. Die Kristalle von **7** $[(\text{BPh}_4)_2]$ bestehen aus dem Komplexkation **7** und den ladungskompensierenden Tetraphenylborat-Anionen (vgl. Abb. III-18). Durch das Inversionszentrum im mittleren Palladiumatom besteht die asymmetrische Einheit nur aus der halben Formeleinheit.

Das Molekülanion **7** lässt sich zu einem zentralen, quadratisch-planaren $[\text{Pd}(\text{SePh})_4]^{2-}$ -Ausschnitt fragmentieren, wobei an den gegenüberliegenden Seiten je ein $[\text{Pdbtm}gp]$ -Fragment angelagert ist. So entstehen zwei Pd_2Se_2 -Ringe, eine quadratisch-planare $\text{Pd}(\text{SePh})_4$ - und zwei quadratisch-planare PdN_2Se_2 -Koordinationsseinheiten, die über gemeinsame Se-Atome miteinander verknüpft sind.

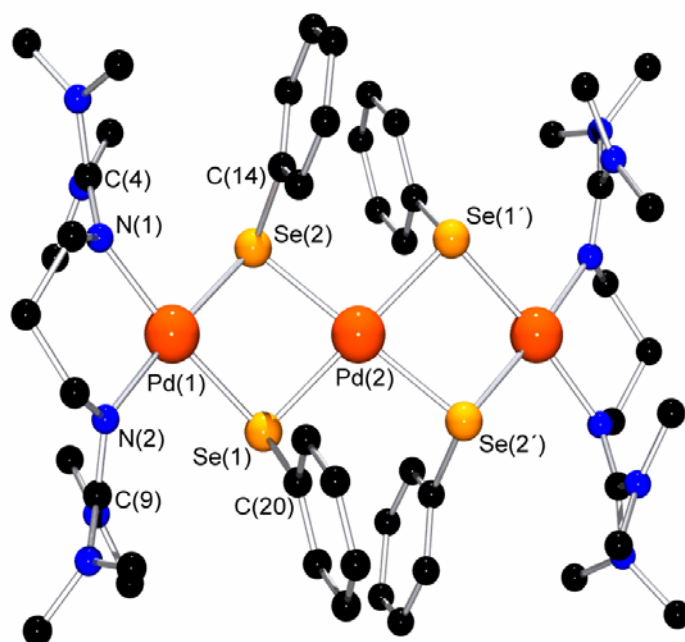


Abb. III-18: Kristallstruktur von $[\text{Pd}_3(\text{btm}gp)_2(\text{SePh})_4][(\text{BPh}_4)_2]$ (**7** $[(\text{BPh}_4)_2]$) (ohne H-Atome).

Die drei Pd-Atome liegen auf einer Geraden im Abstand von $3.534(1)$ Å. Der große Abstand deutet darauf hin, dass keine Pd-Pd-Wechselwirkungen vorhanden sind. Pd(1) weicht von der durch die Atome N(1), N(2), Se(1), Se(2) definierte beste Ebene um 0.037 Å ab. Eine weitere Ebene wird durch die Atome Se(1), Se(2) und Se(1'), Se(2') beschrieben. Diese beiden

Ebenen schneiden sich im Winkel von 29.7°. Das PdSe₄N₄-Grundgerüst lässt sich somit als gestrecktes Kettenband beschreiben (s. Abb. III-19).

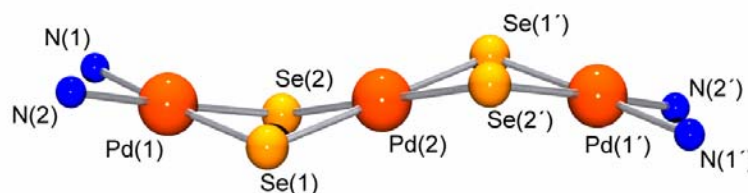


Abb. III-19: Pd₃Se₄N₄-Grundgerüst von 7.

Dieses Grundgerüst [Pd₃Q₄]²⁺ kann als Ausschnitt von unendlich verknüpften MQ₄-Koordinationsseinheiten angesehen werden. Es gibt grundsätzlich drei verschiedene Möglichkeiten dieser Verknüpfung:

- Durch fortgesetzte *end-on*-Verknüpfung bilden sich unendliche planare Bänder. Beispiele für diesen Strukturtyp werden in den ternären Festkörperverbindungen wie A₂MQ₂ (A = K, Cs, M = Pt⁷⁷, Q = S; A = Na, M = Pt, Pd⁷⁸, Q = S), sowie in den Verbindungen [Pd₂(SEt)₆]²⁻, [Pt₂Br₆]²⁻⁷⁹ und [Ni₂(SEt)₆]²⁻⁸⁰ gefunden. In all diesen Verbindungen liegt eine vollständig planare M₂L₆-Einheit mit einem relativ großen M-M-Abstand von 3.471(5) - 3.489(1) Å vor.
- Bei einer *all-cis*-Verknüpfung führt die Verknüpfungseinheit zu cyclischen Strukturelementen, wie sie bei K₂Pd₃S₄ auftreten.⁸¹ Weitere Beispiele findet man in den cyclischen Verbindungen [Pd₆(SⁿProp)₁₂]⁸² oder [Pd₃(S₂o-xyI)₄]²⁻.⁸³ Diese Verbindungen können als ein Ausschnitt aus einem, nach dem *all-cis*-Prinzip aufgebauten, cyclischen Strukturelement aufgefasst werden. Durch den cyclischen Aufbau werden kürzere M-M-Abstände für dieses Strukturelement in den verschiedenen Verbindungen gefunden [3.014(2) - 3.225(2) Å].
- Bei ständiger *all-trans*-Verknüpfung bilden sich gewinkelte Kettenbänder aus. Dieses M-Q-Gerüst findet man ebenfalls in der ternären Festkörperverbindung K₂Pd₃S₄.⁸¹ Die Verbindungen [Pd₃(SPh)₈]²⁻⁸³ und [Pd₃(SePh)₄(*btmcp*)₂]²⁺ sind nach diesem Verknüppungsprinzip aufgebaut und können als Ausschnitt des gewellten Strukturelements aufgefasst werden. Die gefundenen M-M-Abstände liegen mit 3.408(1) Å für

⁷⁷ W. Bronger, O. Günther, J. Less, *Common Met.*, **1972**, 27, 73.

⁷⁸ W. Bronger, O. Günther, J. Huster, M. Spangenberg, J. Less, *Common Met.*, **1976**, 50, 49.

⁷⁹ C.M. Harris; S.E. Livingstone, N.C. Stephenson, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3697.

⁸⁰ A.D. Watson, C. Pulla Rao, J.R. Dorfman, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2820.

⁸¹ J. Huster, W. Bronger, *J. Solid State. Chem.*, **1974**, 11, 254.

⁸² N.R. Kunchur, *Acta Cryst. Sec.C*, **1968**, B24, 1623.

⁸³ M. Kriege, *Dissertation*, **1988**, Münster.

$[\text{Pd}_3(\text{SPh})_4]^{2-}$ und 3.534 Å für **7** im Bereich für *end-on*-Verknüpfungskomplexe. Die großen Differenzen in den Pd-Pd-Abständen lässt sich sehr gut mit dem unterschiedlichen Ionen-Radien der verbrückenden Chalkogendonorfunktionen (S = 1.84; Se = 1.98) erklären.⁸⁴

Die Pd-Se-Bindungslängen besitzen Werte von 2.417(1) bis 2.438(1) Å (vgl. Tabl. III-8). Die verbrückenden Pd-Se-Bindungen in $[\text{Pd}_2(\text{Se}_2\text{C}_8\text{H}_{12})_2(\text{PPh}_3)_2]^{85}$ und $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\text{SeMe})\{\text{SeCH}_3-(\text{C}_4\text{H}_2\text{O})\}_2\text{CMe}_2\}]^{86}$ liegen in einem Bereich von 2.396-2.420 Å, wie er auch für **7** gefunden wird. Im Gegensatz hierzu besitzen die Komplexe $[\text{Pd}_2(\text{SeTh})_4(\text{PPh}_3)_2]^{87}$ und $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]^{88}$ mit gemittelt 2.465(1) Å längere verbrückende Pd-Se-Bindungsabstände. Dies hängt mit der Anordnung der quadratisch-planaren $[\text{PdSe}_4]$ -Koordinations-einheiten zusammen. Bei einer gefalteten Koordination können sich die einsamen Elektronenpaare der SePh-Liganden so anordnen, dass eine möglichst geringe $p\pi p\pi$ -Wechselwirkung auftritt (vgl. Abb. III-20). Für eine planare Anordnung tritt eine starke $p\pi p\pi$ -Wechselwirkung auf, und es können längere Pd-Se-Bindungsabstände beobachtet werden. Der Pd-N-Bindungsabstand liegt im Mittel bei 2.101(8) Å und ist damit länger als in der zweikernigen Verbindung $[\text{Pd}_2(\text{SPh})_2(\text{btm}gp)_2]^{2+}$ (2.069 Å).

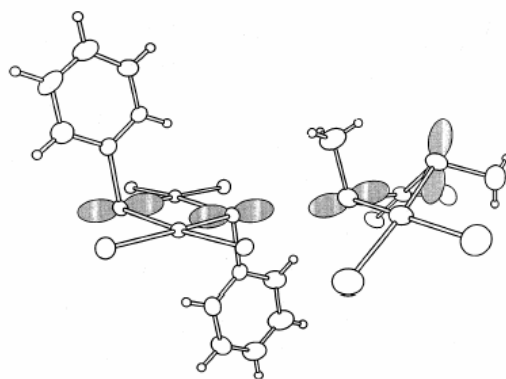


Abb. III-20: $p\pi$ -Wechselwirkung in M_2Se_2 -Einheit: planare Anordnung (links); gefaltete Anordnung (rechts).⁸⁷

Die Se-Pd-Se-Winkel, bei denen beide Se-Atome Bestandteil des Pd_2Se_2 -Ringes sind, betragen $82.43(3)^\circ$ und $83.17(4)^\circ$ und sind damit kleiner als in den Verbindungen $[\text{Pd}_3(\text{SPh})_8]^{2-}$ (83.6° ; 83.9°); $[\text{Pd}_2(\text{SPh})_2(\text{btm}gp)_2]^{2+}$ (84.4°) und $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ ($84.11(4)^\circ$). Der N-Pd-N-Winkel liegt mit $93.12(30)^\circ$ im Bereich früher dargestellter Pd(*btm*gp)-Komplexe ($[\text{PdCl}_2(\text{btm}gp)]: 92.4^\circ$; $[\text{Pd}_2(\text{SPh})_2(\text{btm}gp)_2]^{2+}: 91.5^\circ$).

⁸⁴ A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1984**.

⁸⁵ S. Ford, P.K. Khanna, C.P. Morley, M. Di Vaira, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, **1999**, 791.

⁸⁶ R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, M. Ahlgrén, *Chem. Commun.*, **1999**, 585.

⁸⁷ R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, M. Ahlgrén, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 587, 200.

⁸⁸ R. Oilunkaniemi, R.S. Laitinen, M. Ahlgrén, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 168.

III. Übergangsmetallkomplexe mit *btm*gp als chelatisierenden Liganden

Tab.III-4: Ausgewählte Strukturdaten von **4**.

Ausgew. Abstände [Å]		Ausgew. Bindungswinkel [°]	
Ni-N(1)	2.018(2)	N(1)-Ni-N(2)	94.54(9)
Ni-N(2)	2.013(2)	S(1)-Ni-S(2)	110.83(3)
Ni-S(1)	2.326(1)	N(1)-Ni-S(1)	99.59(7)
Ni-S(2)	2.273(1)	N(1)-Ni-S(2)	102.78(7)
N(1)-C(4)	1.313(3)	N(2)-Ni-S(1)	102.84(7)
N(2)-C(9)	1.311(3)	N(2)-Ni-S(2)	138.52(7)
S(1)-C(14)	1.780(3)	Ni-S(1)-C(14)	111.57(8)
S(2)-C(29)	1.780(3)	Ni-S(2)-C(29)	114.73(8)

Tab.III-5: Ausgewählte Strukturdaten von **5**.

Ausgew. Abstände [Å]		Ausgew. Bindungswinkel [°]	
Ni-N(1)	2.045(2)	N(1)-Ni-N(1')	91.05(14)
Ni-S(1)	2.235(1)	S(1)-Ni-S(1')	123.25(5)
N(1)-C(12)	1.307(4)	N(1)-Ni-S(1)	87.63(7)
S(1)-C(1)	1.771(3)	N(1)-Ni-S(1')	135.02(7)
		N(1')-Ni-S(1)	135.02(7)
		N(1')-Ni-S(1')	87.63(7)
		Ni-S(1)-C(1)	115.38(11)

Tab.III-6: Ausgewählte Strukturdaten von **6**.

Ausgew. Abstände [Å]		Ausgew. Bindungswinkel [°]	
Ni-N(1)	1.964(2)	N(1)-Ni-N(4)	93.71(8)
Ni-N(4)	1.964(2)	S(1)-Ni-S(2)	90.86(2)
Ni-S(1)	2.158(1)	N(1)-Ni-S(1)	168.07(6)
Ni-S(2)	2.159(1)	N(1)-Ni-S(2)	87.95(6)
N(1)-C(4)	1.312(3)	N(4)-Ni-S(1)	87.30(6)
N(4)-C(9)	1.314(3)	N(4)-Ni-S(2)	178.03(6)
S(1)-C(14)	1.753(2)	Ni-S(1)-C(14)	105.76(8)
S(2)-C(19)	1.750(2)	Ni-S(2)-C(19)	105.82(8)

Tab.III-7: Ausgewählte Strukturdaten von **7**.

Ausgew. Abstände [Å]		Ausgew. Bindungswinkel [°]	
Pd(1)-N(1)	2.106(7)	N(1)-Pd(1)-N(2)	93.12(30)
Pd(1)-N(2)	2.096(8)	Se(1)-Pd(1)-Se(2)	83.17(4)
Pd(1)-Se(1)	2.422(1)	N(1)-Pd(1)-Se(2)	91.42(21)
Pd(1)-Se(2)	2.417(1)	N(2)-Pd(1)-Se(1)	92.54(21)
Pd(2)-Se(1)	2.438(1)	N(1)-Pd(1)-Se(1)	173.98(21)
Pd(2)-Se(2)	2.437(1)	N(2)-Pd(1)-Se(2)	175.32(21)
N(1)-C(4)	1.316(12)	Se(2')-Pd(2)-Se(1')	82.43(3)
N(2)-C(9)	1.321(12)	Se(2')-Pd(2)-Se(1)	97.57(3)
Se(1)-C(20)	1.925(9)	Pd(1)-Se(1)-C(20)	104.88(29)
Se(2)-C(14)	1.938(9)	Pd(2)-Se(1)-C(20)	101.96(28)
Pd(1)···Pd(2)	3.534(1)	Pd(1)-Se(1)-Pd(2)	93.32(4)
		Pd(1)-Se(2)-C(14)	103.62(27)
		Pd(2)-Se(2)-C(14)	99.27(26)
		Pd(1)-Se(1)-Pd(2)	93.45(4)

III.3.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchung der Verbindungen 4-7.

III.3.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die einzelnen Metallzentren in den Komplexen **4-7** sind unterschiedlich von Stickstoff- und Chalkogenolatatomen koordiniert. Die Konformationsmuster gehen je nach verwendeten Arentthiolat mit unterschiedlichem sterischen Einfluss von verzerrt tetraedrisch für **4** über eine stark verzerrt quadratisch-planare Anordnung für **5** zu einer quadratisch-planaren Konformation für **6** über.

[Ni(*btmgp*)(STip)₂] (**4**):

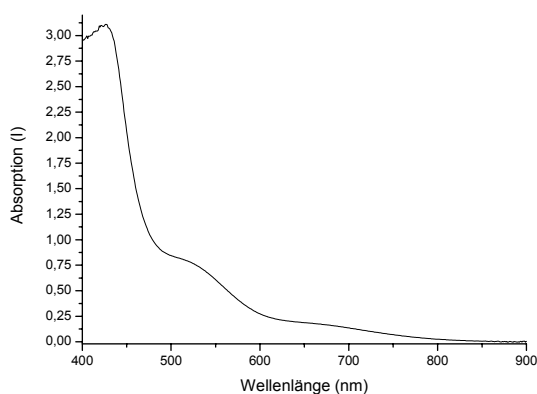


Abb. III-21: UV/Vis-Spektrum von [Ni(*btmgp*)(STip)₂] (**4**).

Der Komplex **4** ähnelt in der Kristallstruktur mit seiner Anordnung der Liganden sehr stark den in Kap. III.2 besprochenen [NiX₂(*btmgp*)]-Verbindungen. Dies sollte sich auch in einem ähnlichen Verhalten im UV/Vis-Spektrum widerspiegeln, allerdings erkennt man im Spektrum von **4** bis auf eine Schulter bei 532 nm und einem CT-Übergang bei 442 nm keine definierten Absorptionsbanden.

[Ni(*btm*gp)(*Stms*Ph)₂] (**5**):

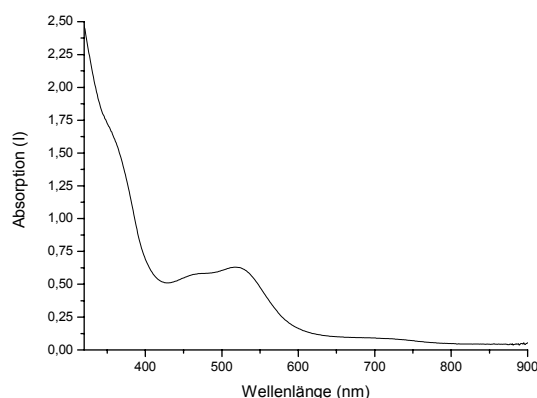


Abb. III-22: UV/Vis-Spektrum von [Ni(*btm*gp)(*Stms*Ph)₂] (**5**).

Die Verbindung **5** liegt mit seiner stark verzerrten quadratisch-planaren Konformation der vier Donorfunktionen zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch-planaren Konfiguration. Das Spektrum von **5** zeigt drei ausgeprägte Banden. Die Bande bei 708 nm ($\epsilon = 196 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) lässt sich einem *d-d*-Übergang zuordnen. Die beiden Banden bei 515 nm ($\epsilon = 1473 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 462 nm ($\epsilon = 1455 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) sind als symmetriee-erlaubte Übergänge zu erkennen. Im Messbereich fehlt eine definierte CT-Bande, doch bei 368 nm zeigt sich eine deutlich erkennbare Schulter.

[Ni(*btm*gp)(*bdt*)] (**6**):

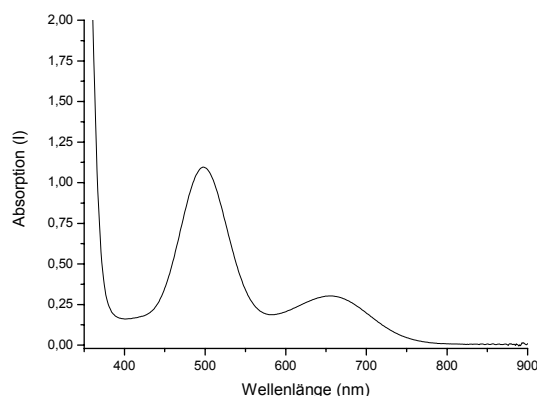


Abb. III-23: UV/Vis-Spektrum von [Ni(*btm*gp)(*bdt*)] (**6**).

Im Komplex **6** ist das Zentralatom durch den *bdt*-Liganden in eine quadratisch-planare Konfiguration gezwungen. Im Spektrum von **6** finden sich zwei ausgeprägte Banden bei 655 nm ($\epsilon = 166 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 497 nm ($\epsilon = 600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Diese Banden sind *d-d*-Übergängen zuzuordnen. Der Grund für die geänderte Bandenlage liegt in der großen

Aufspaltung der e_g -Orbitale in der quadratisch-planaren Ligandenumgebung begründet. Dadurch wird die relative Energielage des d_z^2 -Orbitals stark erniedrigt und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital destabilisiert. Ansonsten ist das Spektrum bandenarm, und es zeigt sich keine definierte CT-Bande im Messbereich.

$[\text{Pd}_3(\text{SePh})_4(\text{btm}gp)_2][(\text{BPh}_4)_2]$ (**7** $[(\text{BPh}_4)_2]$):

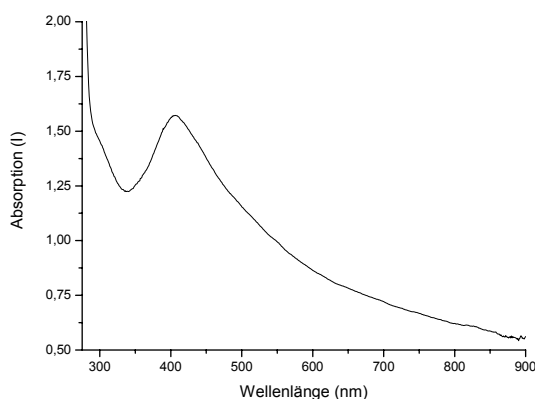


Abb. III-24: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Pd}_3(\text{SePh})_4(\text{btm}gp)_2][(\text{BPh}_4)_2]$ (**7** $[(\text{BPh}_4)_2]$).

Der Komplex **7** zeigt mit seinen zwei chemisch unterschiedlichen Palladiumatomen, die je quadratisch-planar koordiniert sind, ein sehr bandenarmes Spektrum. Bei 406 nm ($\epsilon = 3187 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ist eine ausgeprägte Bande sichtbar, die einem symmetrie-erlaubten d - d -Übergang zugeordnet werden kann. Bei 304 nm zeigt sich eine Schulter.

III.3.3.2 IR-Spektroskopie

Durch die Komplexität der erhaltenen Spektren der Verbindungen **4-7** kann ohne aufwendige Simulation keine genaue Zuordnung der verschiedenen Schwingungsmodi gemacht werden. Um einen Einblick über die Anzahl der zu erwartenden Schwingungen zu geben, reicht die Formel, dass allgemein je Atom in einem nichtlinearen Molekül ($3Z - 6$) Schwingungen auftreten können. Hinzu kommen noch die dazugehörigen Obertöne. Daraus folgt, dass man bei einem Molekül mit etwa 80 Atomen mindestens 234 Schwingungen beobachten kann. Die IR-Frequenzen von **4 - 7** sind im Kap. VI.4.6 - VI.4.9 dieser Arbeit für jede Verbindung aufgeführt.

Weiterhin wird die Interpretation der Spektren noch durch Überlagerungen der verschiedenen Schwingungsmodi der unterschiedlichen Liganden (hier *btm*gp und subst. Arentthiolaten)

erschwert. Deshalb sollen an dieser Stelle die IR-Schwingungsspektren qualitativ und nach Schwingungsmuster der verschiedenen Koordinationen ausgewertet werden.

Für Verbindung **7** liegt über 3000 cm^{-1} die $\nu(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{H})$ -Steckschwingung des eingesetzten Anions (BPh_4) vor. Im Wellenzahlbereich zwischen $3000 - 2500\text{ cm}^{-1}$ treten für alle Verbindungen **4-7**, wie in Kap. III.1.4 diskutiert, die $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Streckschwingung und die $\nu_s(\text{N}-\text{CH}_3)$ -Schwingungen des *btm*gp-Liganden auf. Zusätzlich kann man auch $\nu(\text{CH}_x)$ -Streckschwingungen der Arenthiolatliganden erkennen. Zwischen 1700 und 450 cm^{-1} zeigen sich diverse Schwingungen des *btm*gp und der unterschiedlich substituierten Thiolat-funktionen. Mit der stärksten Intensität tritt bei etwa 1560 und 1520 cm^{-1} die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung auf und dominiert das gesamte Spektrum. Die weiteren Schwingungen können ohne Simulation nicht mehr genau zugeordnet werden. Allerdings kann man vom Schwingungsmuster und von der Intensität der Banden Rückschlüsse auf die Koordinationsumgebung des Nickelatoms schließen. Das Zentralatom ist in der Verbindung **5** verzerrt quadratisch-planar von dem *btm*gp- und zwei Thiolat-Liganden koordiniert. Die Banden **B** bis **O** weisen ein regelmäßiges Muster für diese Koordination auf. Die Intensität der IR-Banden können im Wellenbereich $1450 - 1300\text{ cm}^{-1}$ mit **B**_{1,2}<**C**>**D**<**E**>**F** beschrieben werden. Im Wellenbereich $1200 - 450\text{ cm}^{-1}$ ist die Intensität **I**<**J**>**K**>**L**<**S**>**N**>**O** und **L**~**M**~**O** (s. Abb. III.26 links). Sehr aussagekräftig für die Koordination sind die charakteristischen Banden **G**_{1,2} und **S**_{1,2}, die nur bei einer solchen Geometrie auftreten. Bei einer quadratisch-planaren Koordination des Nickelatoms **6** kann das Aufspaltungsmuster mit folgenden Intensitäten angegeben werden: **B**<<**C**~**E** und **I**₁~**I**₃>**J**<**K**>**L**~**M**<<**N**>>**O** (s. Abb. III.26 rechts).

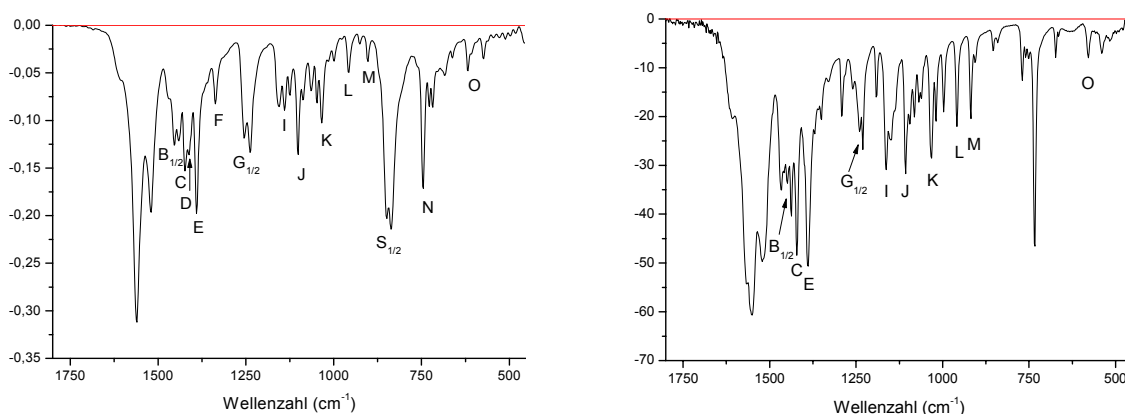


Abb. III-26: IR-Spektrum von $[\text{Nibtmgp}(\text{StmsiPh})_2]$ (**5**)(links), $[\text{Nibtmgp}(\text{bdt})]$ (**6**)(rechts).

III.4. Synthese von dreikernigen Komplexen mit MFe_2 -Gerüst ($M = Ni, Fe$)

Für den präparativen Chemiker stellt die Darstellung von heteronuklearen Metallkomplexen immer wieder eine reizvolle Aufgabe dar. Durch geeignete Synthesebausteine sollte es möglich sein, mit den zuvor dargestellten $[Ni(btmgp)(SAr)_2]$ -Komplexen zu Modellkomplexen zu gelangen, die der $[NiFe]$ -Hydrogenase entsprechen (s. Abb. III-26). Nach einer Additionsreaktion von geeigneten Fe-Synthonen soll die hohe Basizität des *btm*gp-Liganden ausgenutzt werden. Durch Verwendung von weiteren Thiolen wird der verwendete *btm*gp-Ligand protoniert und ist damit nicht mehr in der Lage, an den erwarteten heteronuklearen Zielkomplex zu binden. Wenn als Thiolvariante aromatische Thiole verwendet werden, sollte für die vierfache Koordination um das Ni-Atom eine tetraedrische Umgebung resultieren. Diese Umgebung entspricht "entfernt" der Umgebung, wie sie in der $[NiFe]$ -Hydrogenase vorliegt. Diese Umgebung wurde schon früher bei verschiedene $[Ni(SR)_4]^{2-}$ -Komplexen ($R = Ph, PhSiMe_3$) verwirklicht.^{89,90,91,92}

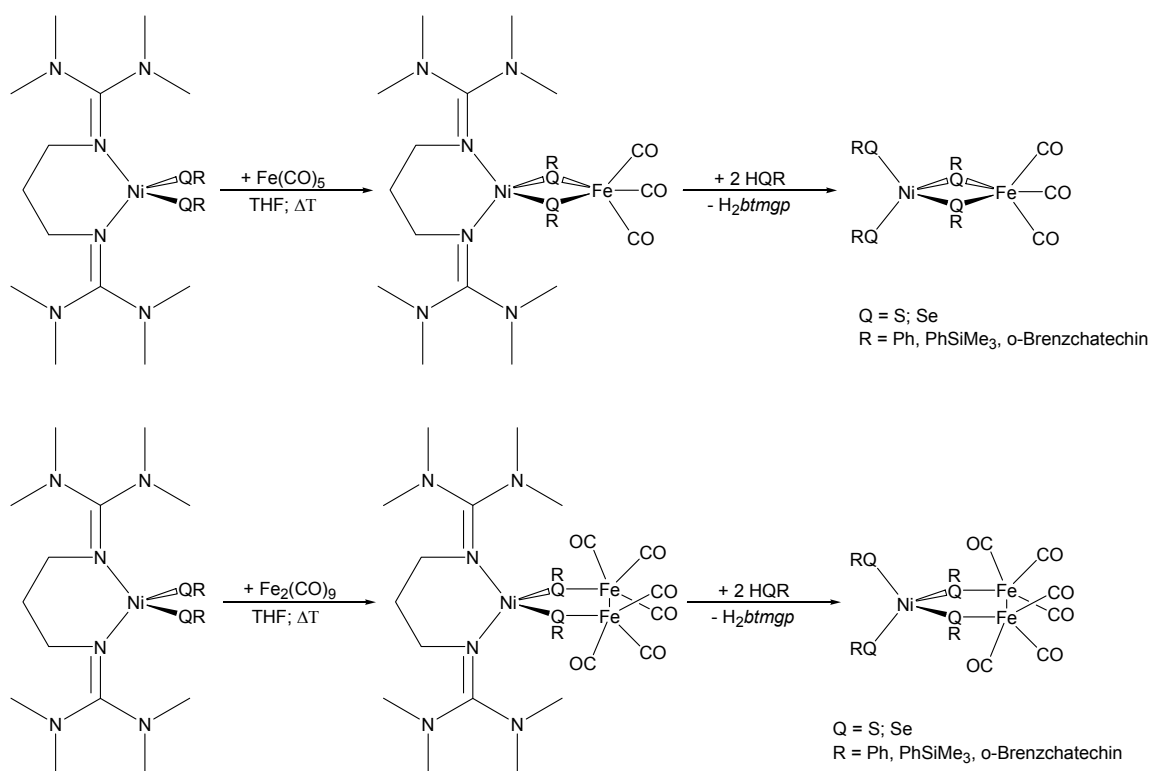


Abb. III-26: Reaktionsschema der geplanten Umsetzungen von $[Ni(btmgp)(QR)_2]$ -Vorstufen mit Eisencarbonylkomplexen.

⁸⁹ D. Swenson, N.C. Baenziger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 1932.

⁹⁰ S.G. Rosenfield, W.H. Armstrong, P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3014.

⁹¹ M. Köckerling, G. Henkel, *Z. Kristallogr.*, **1994**, 209, 186.

⁹² A. Müller, G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50b, 1464.

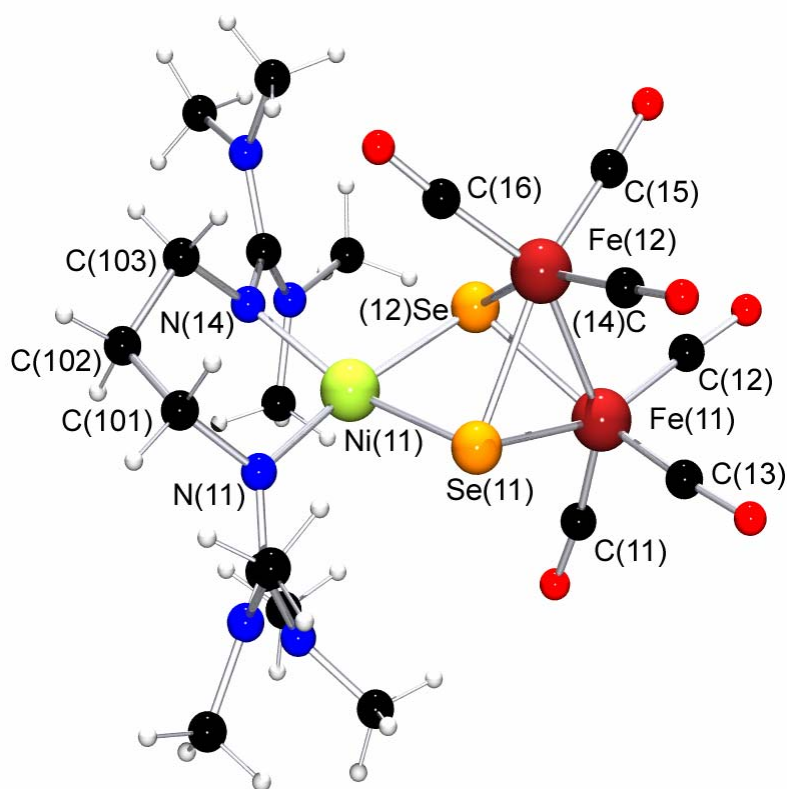
Die Umsetzungen von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{SAr})_2]$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF führten bis jetzt noch zu keinem charakterisierbaren Produkt. Bei Umsetzungen äquimolarer Mengen von $[\text{Ni}(\text{btmgp})(\text{SePh})_2]$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in THF konnten zwei verschiedene Verbindungen isoliert werden. Die erhaltenen trinuklearen Komplexe stellen jedoch nicht die erwarteten $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase-Vorstufen dar. In beiden Strukturen kommt es zu einer Eliminierung der Selenophenolat-Gruppen und einem folgenden Einbau von zwei Selenidionen. Durch die geringen Ausbeuten der Verbindungen wurde auf den Austausch des *btmgp*-Liganden verzichtet.

Bei **10** (s. Kap. III.3.2.3) reagierte der *btmgp*-Ligand mit dem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bildung eines neuartigen trinuklearen Fe-Komplexes. Diese Art von Komplex konnte bisher nur durch Umsatz von Pd- oder Pt-Synthonen mit $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ unter Verwendung von Phosphin-Liganden dargestellt werden. In dieser Arbeit gelang es erstmals, eine trinukleare Fe-Clusterverbindung unter Verwendung eines chelatisierenden N-Donorliganden (*btmgp*) zu stabilisieren und strukturell zu charakterisieren.

III.4.1 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

III.4.1.1 Kristallstrukturanalyse von $[(btm)gp)Ni^{II}(\mu_3-Se)_2Fe^I_2(CO)_6]$ (**8**)

Der heterometallische trinukleare neutrale Komplex $[(btm)gp)Ni^{II}(\mu_3-Se)_2Fe^I_2(CO)_6]$ (**8**) kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form



Tab. III-8: Ausgewählte
Strukturdaten von **8**.

Ausgew. Abstände [Å]:	
Se(11)-Ni(11)	2.293(2)
Se(11)-Fe(12)	2.403(3)
Se(11)-Fe(11)	2.395(3)
Se(12)-Ni(11)	2.294(2)
Se(12)-Fe(12)	2.382(3)
Se(12)-Fe(11)	2.404(3)
Ni(11)-N(11)	1.933(12)
Ni(11)-N(14)	2.006(13)
Fe(11)-Fe(12)	2.551(3)
Se(11)···Se(12)	2.952(3)
Ausgew. Winkel [°]:	
Ni(11)-Se(11)-Fe(12)	96.84(9)
Ni(11)-Se(11)-Fe(11)	87.37(9)
Fe(12)-Se(11)-Fe(11)	64.23(8)
Ni(11)-Se(12)-Fe(12)	97.40(9)
Ni(11)-Se(12)-Fe(11)	87.11(9)
Fe(12)-Se(12)-Fe(11)	64.40(8)
N(14)-Ni(11)-N(11)	94.3(5)
Se(11)-Ni(11)-Se(12)	80.11(8)

Abb. III-27: Kristallstruktur $[(btm)gp)Ni^{II}(\mu_3-Se)_2Fe^I_2(CO)_6]$ (**8**).

dunkelbrauner Platten aus. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 8.075(1)$, $b = 18.100(3)$ und $c = 19.754(3)$ Å sowie $\alpha = 80.14(1)^\circ$, $\beta = 85.44(1)^\circ$ und $\gamma = 87.54(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.1004$ und $wR2 = 0.2150$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei diskrete Moleküle von **8** vor, und zwischen den beiden Molekülen existiert ein Inversionszentrum.

Die Struktur von **8** enthält ein Ni-Atom, das cis-ständig von zwei Stickstofffunktionen des *btm*gp-Liganden und zwei Selenid-Atomen verzerrt quadratisch-planar koordiniert ist. Die beiden Fe(I)-Atome sind in der Verbindung von drei Carbonylgruppen und den verbrückenden Selenid-Atomen verzerrt quadratisch-pyramidal gebunden (s. Abb. III-27). Für die Eisenkoordination bilden jeweils zwei Carbonyl- und zwei Selenid-Funktionen die quadratische Grundfläche (die mittleren Abweichungen von den Ebenen C(12)C(13)Se(11)Se(12) und C(14)C(15)Se(11)Se(12) betragen 0.009 und 0.014 Å), die durch eine weitere

axiale Carbonylfunktion zu einer quadratischen Pyramide ergänzt werden. Durch Einbeziehung der Fe-Fe-Bindung wird eine zweite axiale Position von dem jeweiligen Fe-Atom besetzt, und es resultiert eine verzerrte oktaedrische Anordnung für die Fe-Atome. Die Fe-Atome heben sich aus der Grundfläche der Pyramide in Richtung der Mitte des Koordinationspolyeders heraus (0.377 und 0.348 Å). Die Fe-C-Bindungslängen liegen im Mittel bei 1.791(18) Å. Der mittlere Fe-Se-Abstand beträgt 2.396(2) Å und unterscheidet sich nur unwesentlich von den mittleren Fe-Se-Abständen für schon früher dargestellte Fe-Butterfly-Komplexe.^{93,94} Die Verbindungslinie der beiden Se-Se-Atome stellt für die beiden Ebenen Se(11)Se(12)C(12)C(13) und Se(11)Se(12)C(14)C(15) eine gemeinsame Kante dar. Beide Ebenen bilden einen spitzen Faltungswinkel von 62.8°. Daraus resultiert ein kurzer Fe-Fe-Abstand von 2.551(3) Å, der nur geringfügig kürzer als im neutralen Fe₂(CO)₉Se₂ ist.⁹⁵ Die *Butterfly*-Einheit Fe₂(CO)₆ ist durch den großen Platzbedarf der Dimethylamino-Gruppen des *btm*gp-Liganden um wenige Grad aus der Senkrechten gerückt.

Das Ni(II)-Atom ist verzerrt quadratisch-planar durch die beiden N-Atome des *btm*gp-Liganden und die beiden μ_3 -Selenidionen koordiniert. Die quadratisch-planare Verzerrung äußert sich durch den Diederwinkel zwischen den NiN₂- und NiSe₂-Ebenen mit 17.4°. Der *btm*gp-Ligand nimmt wie bei Verbindung

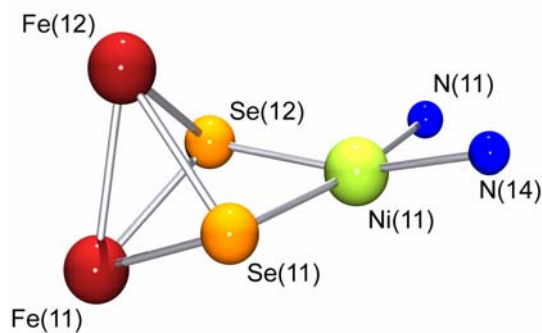


Abb. III-28: Grundgerüst von $[(btm)gp]Ni^{II}(\mu_3-Se)_2Fe^I_2(CO)_6$ (**8**).

1 eine Sesselkonformation ein. In dieser Konformation bilden die Atome N(11)N(14)C(101)C(103) die basale Ebene (Abweichung von der Ebene: 0.163 Å), und die beiden Brückenkopf-atome C(102) und Ni(1) besetzen auf unterschiedlichen Seiten der Ebene die Klappenpositionen. Der mittlere Ni-N-Abstand von 1.970(13) Å liegt im Bereich des entsprechenden mittleren Abstandes für **1** (1.963(3) Å; Tab. III-2). Auch der N-Ni-N-Winkel ähnelt mit 94.3(5)° dem entsprechenden Winkel in **1** (95.71(12)°; Tab. III-2).

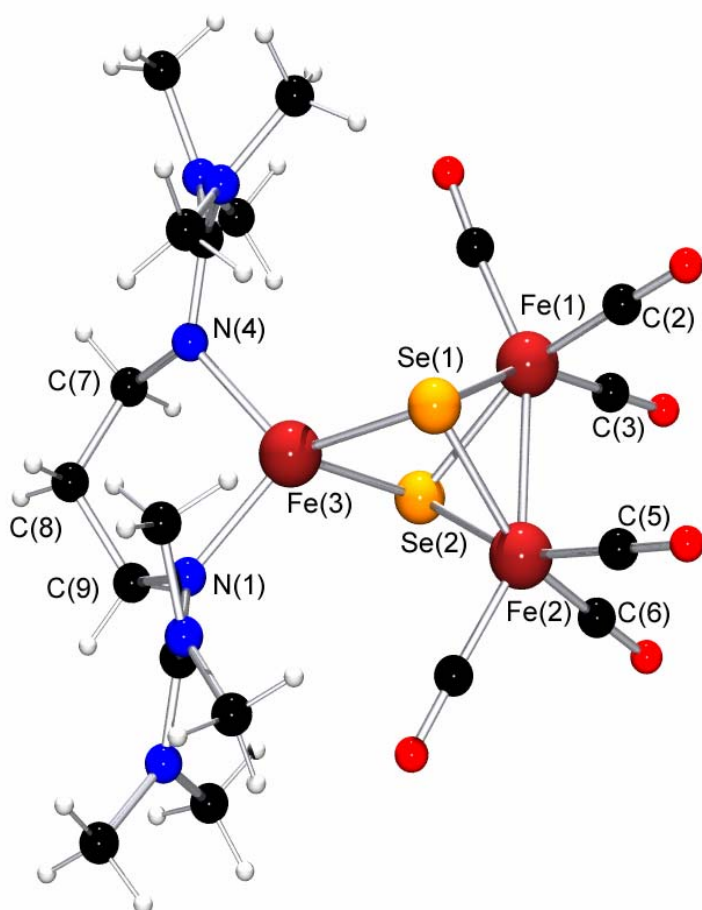
⁹³ R.L. Holliday, L.C. Roof, B. Hargus, D.M. Smith, P.T. Wood, W.T. Pennington, J.W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4392.

⁹⁴ M. Shieh, M-H Shieh, Y-C Tsai, C-H Ueng, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5088.

⁹⁵ C.F. Campana, F.Y-K. Lo, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 3060.

III.4.1.2 Kristallstrukturanalyse von $[(btmcp)Fe^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2Fe^{\text{I}}_2(\text{CO})_6]$ (**9**)

Der heterotrinnukleare neutral Komplex $[(btmcp)Fe^{\text{II}}(\mu_3\text{-Se})_2Fe^{\text{I}}_2(\text{CO})_6]$ (**9**) kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form dunkelbrauner Nadeln aus.



Tab. III-9: Ausgewählte
Strukturdaten von **9**.

Ausgew. Abstände [Å]:	
Se(1)-Fe(3)	2.417(1)
Se(1)-Fe(1)	2.429(1)
Se(1)-Fe(2)	2.433(1)
Se(2)-Fe(1)	2.429(1)
Se(2)-Fe(2)	2.430(1)
Se(2)-Fe(3)	2.446(1)
Fe(3)-N(1)	2.032(4)
Fe(3)-N(4)	2.064(4)
Fe(1)-Fe(2)	2.523(1)
Se(1)···Se(2)	3.260(9)
Ausgew. Winkel [°]	
Fe(3)-Se(1)-Fe(1)	88.70(3)
Fe(3)-Se(1)-Fe(2)	85.31(3)
Fe(1)-Se(1)-Fe(2)	62.51(3)
Fe(1)-Se(2)-Fe(2)	62.57(3)
Fe(1)-Se(2)-Fe(3)	88.03(3)
Fe(2)-Se(2)-Fe(3)	84.73(3)
N(1)-Fe(3)-N(4)	95.50(17)
Se(1)-Fe(3)-Se(2)	84.19(3)

Abb. III-29: Kristallstruktur von $[(btmcp)Fe(\mu_3\text{-Se})_2Fe_2(\text{CO})_6]$ (**9**).

Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.209(1)$, $b = 10.958(1)$ und $c = 24.035(3)$ Å sowie $\beta = 100.90(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0441$ und $wR2 = 0.0712$. In der Elementarzelle liegen vier voneinander unabhängige Moleküle von **9** vor.

Die Verbindung **9** ist ähnlich aufgebaut wie **8**. In diesem Komplex ist das Fe^{II} -Atom tetraedisch von zwei cis-ständigen N-Donor-Funktionen und zwei Selenidionen koordiniert. Durch die tetraedrische Koordination des Fe^{II} -Atoms ist die *Butterfly*-Einheit $[Fe_2(\text{CO})_6]$ gegenüber **8** um 90° gedreht. Die beiden Fe^{I} -Atome sind verzerrt quadratisch-pyramidal von zwei Selenidionen und drei CO-Liganden gebunden. Die quadratischen Grundflächen werden jeweils von den beiden Selenidionen und zwei CO-Gruppen gebildet (die mittleren

Abweichungen von der Ebene Se(1)Se(2)C(2)C(3) und Se(1)Se(2)C(5)C(6) betragen 0.052 und 0.005 Å), die axiale Position wird von einer dritten CO-Funktion ergänzt. Wie bei Verbindung **8** resultiert unter Berücksichtigung einer Fe-Fe-Bindung eine verzerrte oktaedrische Anordnung der Liganden

um die beiden Fe^I-Atome. Durch die bindende Wechselwirkung der Fe-Atome nähern sich diese bis auf 2.523(1) Å an und liegen über der quadratischen Grundfläche (0.395 Å Fe(1); 0.368 Å Fe(2)). Die Fe-C-Abstände liegen im Mittel bei 1.772(6) Å und damit im Rahmen für Fe₂(CO)₆-Butterfly-Komplexe. Der

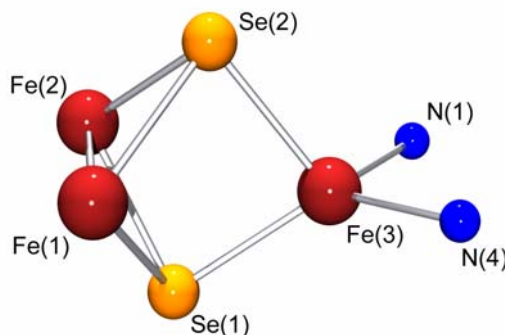


Abb. III-30: Grundgerüst von $[(btm)gp]Fe^II(\mu_3-Se)_2Fe^I_2(CO)_6$ (**9**).

mittlere Fe-Se-Abstand beträgt 2.431(9) Å und weist keine weiteren Besonderheiten auf.

Das Fe^{II}-Ion ist dagegen tetraedrisch (mittlerer Valenzwinkel 109.4°) durch die beiden cis-ständigen Stickstofffunktionen des *btm*gp-Liganden und den beiden μ_3 -Selenidionen koordiniert. Der mittlere Fe-N-Abstand beträgt 2.048(4) Å und liegt damit im Bereich der dargestellten Verbindung [FeI₂(*btm*gp)] (2.039(3) Å). Auch der N-Fe-N-Winkel ähnelt mit 95.60(17)° dem entsprechenden Winkel von [FeI₂(*btm*gp)] (94.0°).⁷⁵

III.4.1.3 Kristallstrukturanalyse von $[(btm)gp]FeFe_2(CO)_8$ (**10**)

Der trinukleare neutrale Komplex $[(btm)gp]FeFe_2(CO)_8$ (**10**) kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form dunkelbrauner Platten aus.

Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.103(1)$, $b = 10.226(1)$ und $c = 15.303(1)$ Å sowie $\alpha = 79.96(1)^\circ$, $\beta = 75.84(1)^\circ$ und $\gamma = 66.41(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0298$ und $wR2 = 0.0694$. In der Elementarzelle liegen zwei diskrete Moleküle von **10** vor.

Im trinuklearen Cluster **10** bilden die direkt aneinander gebundenen Metallatome ein Dreieck, und in der gleichen Ebene sind zwei Carbonylliganden C(1) und C(7) auf der Verbindungsachse Fe(1)-Fe(2) entgegengesetzt gebunden. Zwei der drei Fe-Atome binden je vier Carbonylliganden, und durch die weitere Koordination eines Fe^{II}*btm*gp-Fragments besitzen die beiden Fe-Atome eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Das weitere Fe-Atom ist verzerrt

tetraedrisch von dem *btm*gp-Liganden und den beiden direkt gebundenen Fe-Atomen koordiniert. Die Abbildung III-31 zeigt den Aufbau der Neutralverbindung.

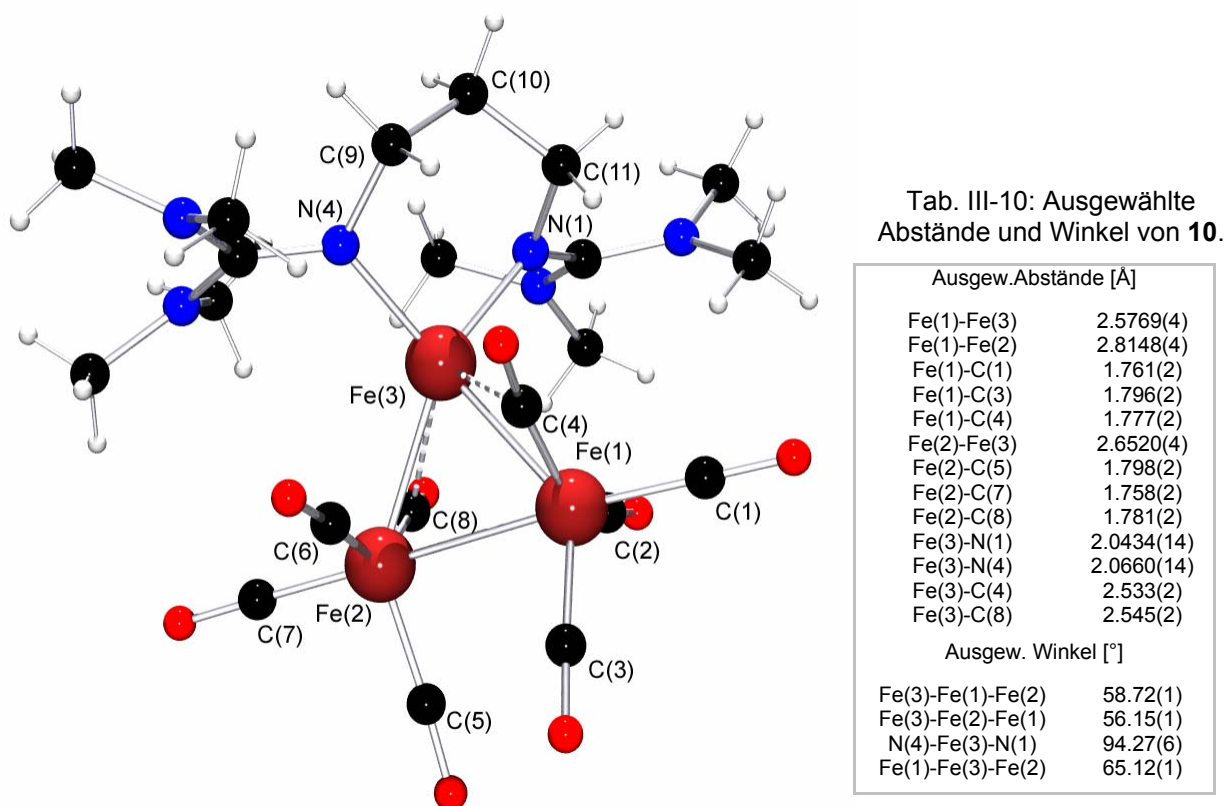


Abb. III-31: Kristallstruktur von $[(btm)gp]FeFe_2(CO)_8$ (**10**).

Die Anordnung der um 25° gestaffelt gebundenen Carbonylliganden an den Fe-Atomen Fe(1) und Fe(2) gleicht der Umgebung wie sie auch in den verschiedenen Anionen $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ und dem isoelektronischen $[FeCo(CO)_8]^-$ gefunden wird.^{96,97} Der Abstand zwischen Fe(1)-Fe(2) liegt mit 2.815(4) Å sehr nah an den Werten von $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ (2.787(2) Å) und den weiteren Clustern $[(PEt_3)_2PtFe_2(CO)_8]$ (2.695(2) Å)⁹⁸ und $[(PPh_3)_2PtFe_2(CO)_8]$ (2.758(8) Å).^{99,100} Die Abstände zu dem verzerrt tetraedrisch koordinierten Fe-Atom betragen im Mittel 2.614 Å und liegen in der Größenordnung schon früher dargestellter heteronuklearer Carbonylcluster, wie $[(PEt_3)_2PtFe_2(CO)_8]$ (2.640(1) Å). Die terminalen Carbonylliganden können in zwei unterschiedliche Sätze unterteilt werden. Die Carbonylgruppen C(1)O(1) und C(7)O(7) sind in einem Abstand von 1.759(2) Å an die Fe-Atome gebunden. Für die weiteren

⁹⁶ H.B. Chin, M.B. Smith, R.D. Wilson, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 5285.

⁹⁷ R.H. Cabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 805.

⁹⁸ R. Bender, P. Braunstein, J.-L. Richert, Y. Dusauroy, *New J. Chem.*, **1990**, 14, 569.

⁹⁹ R. Mason, J.A. Zubieta, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 66, 289.

¹⁰⁰ R. Mason, J.A. Zubieta, A.T.T. Hiesh, J. Knight, M.J. Mays, *Chem. Comm.*, **1971**, 200.

Carbonylliganden beträgt der Fe-C-Abstand 1.787(2) Å. Die gestaffelte Anordnung der Carbonylgruppen erniedrigt den sterischen Einfluss untereinander und ermöglicht so die Ausbildung von zwei asymmetrischen Carbonylbrücken zwischen dem Metallatom Fe(3) und den Carbonylliganden. Die Carbonylgruppen C(4)O(4) und C(8)O(8) liegen mit einem mittleren Abstand von 2.538(3) Å über den Fe-Fe-Bindungen: Fe(1)-Fe(3) und Fe(2)-Fe(3). Der Abstand der Carbonylgruppen liegt im Rahmen von bindenden Wechselwirkungen und wurde schon früher bei dreikernigen Carbonylclusterverbindungen diskutiert.^{97,98,101}

Das verzerrt quadratisch-planar gebundene Fe^{II}-Atom wird von zwei cis-ständigen N-Donorfunktionen des neutralen *btm*gp-Liganden und zwei weiteren Fe-Atomen koordiniert. Der Fe-N-Abstand beträgt 2.053(4) Å und liegt damit in der Größenordnung für Fe*btm*gp-Verbindungen.⁷¹ Durch die Koordination des *btm*gp-Liganden an das Fe(3)-Atom ergibt sich ein heterocyclisches Ringsystem. Der sich bildende Chelatsechsring (Abweichung von der besten Ebene: 0.056 Å) nimmt dabei eine Sesselkonformation ein. Die basale Ebene wird von den beiden N-Atomen und ihren benachbarten C-Atomen der Propylenbrücke gebildet. Das Fe(3)-Atom sowie das C(10)-Atom besetzen die Klappenpositionen entgegengesetzter Seiten zur basalen Ebene mit den Abständen 0.974 Å für Fe(3) und 0.722 Å für C(10).

Die verzerrt quadratisch-planare Koordination für das Fe(3)-Atom äußert sich durch den Diederwinkel zwischen den FeN₂- und FeFe₂-Ebenen mit 26.9°. Die Verzerrung für das Fe(3)-Atom ähnelt den Gegebenheiten in der Verbindung [(PEt₃)₂PtFe₂(CO)₈]. Auch in dieser Verbindung liegt das Pt-Atom verzerrt quadratisch-planar (Diederwinkel (PtP₂:PtFe₂) 17.6°) vor. Diese Verdrehung erlaubt es dem Pt-Atom, Elektronendichte von seinen besetzten *d*-Orbitalen zu den π*-Orbitalen der entsprechenden CO-Liganden zu transferieren.⁹⁸ Die Verbindungen [(PR₃)₂PtFe₂(CO)₈] ist nach dem Isolobalprinzip (HOFFMANN) elektronenpräzise, da sowohl die Fe(CO)₄-Einheit als auch die Pt(PR₃)₂-Einheit isolobal zu CH₂ sind. Letztlich handelt es sich bei diesen Verbindungen also um einfache Metallacyclopropane. Diese Deutung der Stabilität ist auf [(*btm*gp)FeFe₂(CO)₈] nicht übertragbar, da die Fe*btm*gp-Einheit nicht isolobal zu CH₂ ist und zudem im Komplex die 18-VE-Regel verletzt. In der Verbindung **10** liegen formal die beiden Fe-Atome Fe(1) und Fe(2) in der Oxidationsstufe -I vor und besitzen dadurch 18 Valenzelektronen. Das Fe(3)-Atom besitzt formal die Oxidationsstufe +II, was zu einer Valenzelektronenanzahl von 12 Elektronen führt. Möglicherweise können symmetrisch passende Orbitale des Fe-Atoms aus besetzten Orbitalen der semiverbrückenden CO-Gruppen (C(4)O(4), C(8)O(8)) Elektronendichte aufnehmen und

¹⁰¹ R. Seidel, B. Schnautz, G. Henkel, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1836.

so das Elektronendefizit am Fe-Atom verringern. Dies sollte sich in den IR-Spektren der Verbindung durch eine geringere ν_{CO} -Streckschwingung bemerkbar machen (s. Kap. III.3.4). Der N-Fe(3)-N-Winkel ähnelt mit $94.27(6)^\circ$ dem entsprechenden Winkel von $[\text{FeI}_2(\text{btm}gp)]$ (94.0°). Der spitze Winkel wird durch die Propylenbrücke zwischen beiden N-Donorfunktionen hervorgerufen. Bei nicht-chelatisierenden Liganden wie PEt_3 in $[(\text{PEt}_3)_2\text{PtFe}_2(\text{CO})_8]$ bildet sich ein P-Pt-P-Winkel von 105.8° aus. Der spitze Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)-Winkel beträgt $65.12(1)^\circ$. Dieser Wert unterscheidet sich nur wenig von den Werten in $[(\text{PEt}_3)_2\text{PtFe}_2(\text{CO})_8]$ ($61.4(5)^\circ$); $[(\mu\text{-dppm})\text{PtFe}_2(\text{CO})_8]$ ($65.0(1)^\circ$).¹⁰² Die Struktur des *btm*gp-Liganden zeigt keine Besonderheiten und soll daher hier nicht weiter diskutiert werden.

III.4.2 Diskussion der Schwingungsspektren der Verbindungen 8 und 10

III.4.2.1 IR-Spektroskopie

Trotz der geringen Ausbeuten der beiden Verbindungen **8** und **10** konnten aussagekräftige IR-Spektren aufgenommen werden.

Im Bereich unter 3000 cm^{-1} treten verschiedene $\nu_s/\nu_{\text{as}}(\text{CH}_x)$ -Schwingungsmodi auf, die sich im Einzelnen nicht zuordnen lassen. Außerdem liegen in dem Bereich die $\nu_s(\text{N-CH}_3)$ -Schwingungen, die die Interpretation der Spektren erschweren.

Zwischen 2100 und 1800 cm^{-1} treten für beide Verbindungen charakteristische Schwingungen der endständigen CO-Gruppen auf.

Für die Verbindung **8** erkennt man ein vierbändiges Muster, und die IR-Daten stimmen mit schon dargestellten $\text{Fe}_2\text{Q}_2\text{M}$ -Clustern sehr gut überein.^{93,103,104,105,106,107,108}

Bei **10** tritt ein achtbändiges Muster auf. Die Banden können nach Koordinationsmuster unterschieden werden. Die Banden über 1900 cm^{-1} lassen sich den terminalen $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zuordnen. Die beiden Banden bei 1844 und 1869 cm^{-1} ergeben sich aus den asymmetrischen koordinierenden CO-Gruppen. Der Grad der asymmetrischen Bindung kann mit den beiden Banden bestimmt werden. Je stärker die asymmetrische Wechselwirkung ist, desto stärker wird die CO-Dreifachbindung geschwächt und damit verlagert sich die $\nu(\text{CO})$ -

¹⁰² P. Braunstein, J.-L. Richert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3801.

¹⁰³ V.W. Day, D.A. Lesch, T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1290.

¹⁰⁴ D. Seyferth, R.S. Henderson L.C. Song, *Organometallics*, **1982**, *1*, 125.

¹⁰⁵ M.-J. Don, M.G. Richmond, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *173*, 61.

¹⁰⁶ M.-J. Don, M.G. Richmond, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *210*, 129.

¹⁰⁷ M.-J. Don, S.G. Bott, M.G. Richmond, *J. Coord. Chem.*, **1996**, *40*, 273.

¹⁰⁸ W.H. Watson, A. Nagl, M.-J. Don, M.G. Richmond, *J. Chem. Cryst.*, **1999**, *29*, 8, 871.

Streckschwingung hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Bei Liganden, die wenig Elektronendichte (+I-Effekt) zur Verfügung stellen können wie PPh_3 oder *dppe*, liegen die Werte für die asymmetrische $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung bei 1900 cm^{-1} .^{109,110} Die Metall-*d*-Orbitale können nur wenig mit den π^* -Orbital der CO-Gruppen wechselwirken, und es kommt dadurch nur zu einer eingeschränkten asymmetrischen Wechselwirkung.

Bei Liganden, die einen starken +I-Effekt haben (PEt_3 , *btmgp*), können die Metall-*d*-Orbitale mit dem π^* -Orbitalen der CO-Gruppen stärker wechselwirken, und es resultiert eine ausgeprägte asymmetrische Wechselwirkung. Dies zeigt auch wieder, wie gut der eingesetzte *btmgp*-Ligand Elektronendichte zu Verfügung stellen kann. Ähnlich starke Wechselwirkungen wie bei **10** kann man bei der Verbindung $[(\text{PEt}_3)_2\text{PtFe}_2(\text{CO})_8]$ messen. Auch hier bildet sich ein charakteristisches achtbändiges Muster aus.⁹⁸ Die Erniedrigung durch die asymmetrische Wechselwirkung der Carbonylgruppen liegt bei 1876 und 1841 cm^{-1} .

Zwischen 1600 und 400 cm^{-1} ähneln die Spektren den schon früher besprochenen Verbindungen $[\text{NiI}_2(\text{btmgp})]$ (**1**) (s. Kap. III.2.1) und $[\text{FeI}_2(\text{btmgp})]$.⁷²

Bei Verbindung **8** fallen zwei starke Banden bei 580 und 563 cm^{-1} auf, diese Banden werden den $\nu(\text{Se-M})$ -Schwingungen zugeordnet.

¹⁰⁹ A.B. Antonova, S.V. Kovalenko, A.A. Johansson, N.A. Deykhina, Yu.T. Struckhov, Yu.I. Slovokhotov, A.I. Yanovsky, A.G. Ginzburg, P.V. Petrovskii, *Metallorg. Khim.*, **1989**, 2, 1090.

¹¹⁰ M.I. Bruce, G. Shaw, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1082.

IV. Zweikernige Nickelkomplexe mit ungewöhnlichen Koordinationsmustern

IV.1 Vorkommen von zweikernigen Komplexen in der Biosphäre

Die Natur verwendet eine Vielfalt von polynuklearen Systemen, um z. B. kleine Moleküle zu transportieren (Hämocyanin), Elektronentransferprozesse durchzuführen (CCO) und katalytisch zu oxidieren oder zu reduzieren. Zu diesen Systemen gehören das dimetallische Zentrum der *Uptake*- oder [NiFe]-Hydrogenase (z. B. aus *Desulfovibrio gigas*)¹¹¹ oder das zweikernige katalytisch aktive Cu_A-Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase (z. B. aus *Thermus thermophilus* oder aus Rinderherzmitochondrien).¹¹²

Die Cytochrom-c-Oxidase katalysiert im letzten Schritt der Zellatmung die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser. Die Hydrogenase ist hingegen für die reversible Umsetzung von Protonen zu Wasserstoff verantwortlich. Hydrogenasen lassen sich in drei Klassen unterteilen, die eines gemeinsam haben: Alle enthalten FeS-Clusterverbindungen. Das aktive Zentrum der Eisen-only-Hydrogenase besteht aus einem dimetallischen Eisenzentrum das durch zwei S²⁻-Ionen verbrückend gebunden ist. Ein Eisenzentrum wird durch einen Cysteinrest an einen Fe₄S₄-Heterocuban gebunden. Die heterobimetallische NiFe-Hydrogenase kommt jedoch am häufigsten in der Natur vor. In ihr sind die beiden Metallzentren Fe und Ni von zwei μ -S-Cysteinschwefeldonorfunktionen verbrückend koordiniert. Außerdem ist das Nickelatom an zwei Schwefelatome terminaler Cysteingruppen gebunden. Für das Nickelatom resultiert dadurch eine defekt-oktaedrische Umgebung. Eine Unterart der [NiFe]-Hydrogenasen und damit die dritte und kleinste Klasse der Hydrogenasen sind die Selen enthaltenden [NiFeSe]-Hydrogenasen, in denen ein Cysteinrest durch einen Selenocysteinrest ersetzt ist (z. B. aus *Desulfovibrio baculatus*).¹¹³

Auch höherkernige μ -Chalkogen-verbrückte Verbindungen sind in der Natur bekannt. So ist die Acetyl-Coenzym-A-Synthase/CO-Dehydrogenase (ACS/CodH) (z. B. aus *Moorella*

¹¹¹ A. Volbeda, M.H. Charon, C. Piras, E.C. Hatchikian, M. Frey, J.C. Fonticella-Camps, *Nature*, **1995**, 373, 580; A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A.L. deLacey, V.M. Fernandez, E.C. Hatchikian, M. Frey, J.C. Fonticella-Camps, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12989; Y. Higuchi, T. Yasuoka, *Structure*, **1997**, 5, 1671; M. Paclo, P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg, R.H. Cabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 548.

¹¹² G. Henkel, A. Müller, S. Weißgräber, G. Buse, T. Soulimane, G.C.M. Steffens, H.-F. Nolting, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 1615.

¹¹³ S.B. Choudhury, M.A. Pressler, S.A. Mirza, R.O. Day, M.J. Maroney; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4831, und dort zitierte Literatur.

thermoacetica)¹¹⁴ ein bifunktionelles Enzym, das aus einem (Fe₄S₄)-Cluster besteht, an den über ein μ -Cysteinschwefel ein weiterer CuNi-Untercluster gebunden ist. Die ACS/COdH katalysiert die reversible Oxidation von CO zu CO₂, sowie die Synthese von Acetyl-Coenzym A. All diesen Enzymen gemeinsam ist die heteroleptische Anbindung der Metallzentren an das Proteingerüst. Die häufigsten Donorfunktionen in den aktiven Zentren sind die in das DNA-Gerüst eingebauten Aminosäuren: Histidin (Stickstoff), Methionin (Schwefel) und Cystein (Schwefel). Diese Donorfunktionen können bei gezielter Synthese innerhalb eines Liganden realisiert werden. Solche Liganden sind von großem Interesse, da sie im Vergleich zur Proteinkette beim natürlichen Enzym einen minimalen Raumanspruch bei maximaler Funktionalität aufweisen. Die große Bandbreite der zu erwartenden N/S-Chelatkomplexe sollte dabei einen tieferen Einblick in die Struktur/Reaktivitätsbeziehung dieser potentiellen Biomimetika erlauben. Die folgenden Abschnitte dieser Arbeit befassen sich mit der Synthese und der Charakterisierung solcher neuartigen bimetallichen Nickelsysteme mit heteropolyfunktionellen Chelatliganden.

IV.1.1 Nickelkomplexe mit heteropolyfunktionellen Chelatliganden

Als besonders geeignetes Ligandensystem zur Modellierung von nickelhaltigen aktiven Zentren hat sich ein mehrzähniger N₂^RS₂-Ligand herausgestellt. Dieser Ligand enthält je zwei Stickstoff- und zwei Schwefeldonorfunktionen, die durch Ethylen- und/oder Propylenbrücken miteinander verbunden sind. Die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind das N, N'-Dimethyl-N, N'-Bis(β -mercaptoethyl)-ethyldiamin bzw. -propyldiamin. Beide Liganden wurden Anfang der '70-Jahre in Komplexen mit Zn(II)-,¹¹⁵ Fe(II)-,¹¹⁶ und Co(II)-Ionen¹¹⁷ in die Komplexchemie von LIPPARD und Mitarbeitern eingeführt.¹¹⁸

1990 wurden erstmals von COLPAS *et al.* und TURNER *et al.* quadratisch-planare Ni(II)-Komplexe mit N₂^RS₂-Liganden synthetisiert.^{119,120} Wichtig sind in diesem Zusammenhang die Arbeiten von CORBIN *et al.* Erstmals war es möglich sterisch anspruchsvolle N-Alkylsubstituenten in das Ligandensystem einzuführen.¹²¹ OSTERLOH *et al.* erweiterte das Synthesekonzept, indem er die Ni(N^R₂S₂)-Verbindung (R = Et) als Vorstufe zur Bildung von Hetero-

¹¹⁴ T.I. Doukov, T.M. Iverson, J. Seravalli, S.W. Ragsdale, C.L. Drennan, *Science*, **2002**, 298, 567; C. Darnault, A. Volbeda, E.J. Kim, P. Legrand, X. Vernede, P.A. Lindahl, J.C. Fontecilla-Camps, *Nat. Struct. Biol.*, **2003**, 10, 271.

¹¹⁵ W.-j. Hu, D. Barton, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1170.

¹¹⁶ W.-j. Hu, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 2366.

¹¹⁷ H.N. Rabinowitz, K.D. Karlin, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 1420.

¹¹⁸ K.D. Karlin, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 98, 6951.

¹¹⁹ G.J. Colpas, M. Kumar, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4779.

¹²⁰ M.A. Turner, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3331.

¹²¹ J.L. Corbin, K.F. Millar, N. Pariyadath, S. Wherland, A.E. Bruce, E.I. Stieffel, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 90, 41.

metallverbindungen nutzte.^{122,123} DARENSBOURG *et al.* verwendete als Diaminkomponente charakteristischerweise 1,5-Diazacyclooktan. Hierdurch wird die Koordinationssphäre des Nickelatoms als d^8 -Metallion nicht beeinflusst. Diese Konfiguration des Nickelatoms machte eine systematische Untersuchung zum Aufbau und Inhibierung der [NiFe]-Hydrogenase möglich. Die Verbindung [Ni(*daco*)] (*daco* = Diazacyclooktan) stellt die Ausgangsverbindung dar, mit der homo- oder heterodinukleare Komplexe synthetisiert werden können.^{119,124} Das Ziel weiterführender Untersuchungen war die Aufklärung der Sauerstoff-Inhibierung der [NiFe]-Hydrogenase. Es konnte gezeigt werden, dass dabei die Bildung von Sulfonen aus Thiolatfunktionen mit molekularem Sauerstoff stattfindet.^{125,126,127,128}

Neben den einkernigen Komplexen mit ($N_2^R S_2$)-Liganden kommt es bei Metallionen, die eine höhere Koordinationszahl bevorzugen, zur Bildung von zweikernigen Komplexen. In diesen Komplexen sind die Metallionen (Mn^{72} , $Fe^{129,130}$, Zn^{131}) verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die beiden Thiolatfunktionen der ($N_2^R S_2$)-Einheiten binden dabei unterschiedlich: ein Schwefelatom koordiniert terminal an ein Metallion und das zweite Schwefelatom bindet verbrückend an beide Metallionen der Verbindung.

Durch gezielte stöchiometrische Verhältnisse von Diamin- und Thiolkomponente (A/S 1:1) kann man einen dreizähligen multifunktionellen N/S-Chelatliganden erhalten, der in der Lage ist, einkernige, aber auch zweikernige Metallkomplexe zu bilden. TOLMAN *et al.* verwendete hierfür die von DARENSBOURG *et al.* benutzte cyclische Diaminkomponente (*daco*), in der eine der Aminfunktionen durch Alkylierung geschützt wurde. Mit diesen $N_2^R S$ -Liganden konnte so erstmals ein dinuklearer gemischtvalenter Kupferkomplex synthetisiert werden, der im Aufbau dem aktiven Cu_A -Zentrums der Cytochrom-c-Oxidase weitgehend entspricht und durch sein chemisches Verhalten (EPR, UV/Vis) den zurzeit besten Modellkomplex für die CCO darstellt.¹³² Darensbourg verwendete als Diaminkomponente Homopiperazin und konnte so durch Umsatz mit Nickelchlorid einen zweikernigen Komplex $[Ni_2(dach)_2]Cl_2$ erhalten.¹³³

¹²² F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *Chem. Comm.*, **1997**, 979.

¹²³ F. Osterloh, W. Saak, S. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5648.

¹²⁴ D.K. Mills, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4364.

¹²⁵ R.M. Buonomo, I. Font, M.J. Maguire, J.H. Reibenspies, T. Tuntulani, M.Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 963.

¹²⁶ R.K. Henderson, E. Bouwmen, A.L. Spek, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4616.

¹²⁷ C.A. Grapperhaus, M.Y. Darensbourg, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 451.

¹²⁸ V.E. Kaasjager, E. Bouwmen, S. Groter, J. Reedijk, C.A. Grapperhaus, J.H. Reibenspies, J.J. Smee, M.Y. Darensbourg, A. Derecskei-Kovacs, L.M. Thomson, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1837.

¹²⁹ A.A. Maradudin, P.A. Flinn, S. Ruby, *Phys. Rev.*, **1962**, 126, 9.

¹³⁰ B.D. Josephson, *Phys. Rev. Lett.*, **1960**, 4, 341; R.V. Pound, G.A. Rebka jr., *Phys. Rev. Lett.*, **1960**, 4, 274.

¹³¹ P.R. Edwards, C.E. Johnson, R.J.P. Williams, *J. Chem. Phys.*, **1967**, 37, 2074; M. Bond, R.L. Martin, I.A.G. Roos, *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27, 2307.

¹³² R.P. Houser, V.G. Young Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2101.

¹³³ C.G. Grapperhaus, J.A. Bellefeuille, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3698.

Das gefundene quadratisch-planare Koordinationsmuster mit verbrückenden μ -Schwefel-Atomen ist für Nickel mit chelatisierenden Liganden nicht fremd, und tritt bei einem Metall/Ligandverhältnis von 1:1 auf. Daneben kann es auch zu einer unvollständigen koordinativen Sättigung des Metallions kommen, wobei die Ligandensphäre in Anwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln oder monofunktionellen Liganden (z.B. CO, CN^- , SCN^- oder RS^-) von diesem aufgefüllt wird. Bei einem höheren Ligandenverhältnis als eins kann es bei Metallen, die eine hohe Koordinationszahl bevorzugen, zu einer vollständigen (oktaedrischen) Umgebung der Metallionen kommen. VAHRENKAMP *et al.* konnten Mitte der 90'er Jahre mit einem N_2S -Liganden verschiedene Koordinationsumgebungen für Zn(II) realisieren (s.Abb.IV-1).¹³⁴ Diese Tendenz kann durch sperrige Substituenten in der Nähe der Donorfunktionen wirksam unterbunden werden.¹³⁵

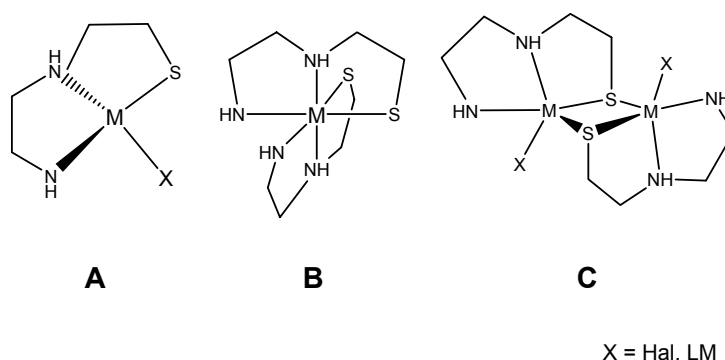


Abb. IV-1: Ausgewählte Koordinationsmuster für (N_2S)-Liganden.

In dieser Arbeit sollen durch geeignete Diaminverbindungen und Thiolvorstufen (hier: Propylensulfid) zweikernige Nickel-Komplexe mit ungewöhnlicher Koordination an den Nickelzentren dargestellt werden. Außerdem enthält die eingeführte Thiolfunktion durch die Verwendung von Propylensulfid ein chirales Kohlenstoffatom. Dieser Aspekt wurde in den vorhergehenden Untersuchungen nicht berücksichtigt und stellt eine vielversprechende Alternative zu dem bisher eingesetzten Ethylensulfid dar. Die erhaltenen Komplexe sollen mittels EXAFS-Untersuchung als Modellverbindungen für die nickelenthaltende Hydrogenase charakterisiert werden, um so Fragestellungen, die bei der Interpretation von EXAFS-Spektren auftreten, beantworten zu können (vgl. Kap. IV.5).

¹³⁴ U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3285.

¹³⁵ S. Trofimenko, J.C. Calabrese, J.S. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1507.

IV.2. Synthese von multifunktionellen Chelatliganden des ($N_2^R S^{Me}$)-Typ

Für die Synthese neuartiger multifunktionellen Chelatliganden des (N_2S)-Typ kann man auf die Darstellungsmethoden der ($N_2^R S_2^H$)-Liganden zurückgreifen.¹²¹ Wird in der von CORBIN *et al.* beschriebenen Synthese anstelle von Ethylensulfid, racemisches Propylensulfid eingesetzt, entsteht ein neuartiges und interessantes Ligandensystem. Die Verwendung von Propylensulfid ist neben der chiralen Modifizierung der Liganden auch unter Sicht des Arbeitsschutzes vorteilhaft. Propylensulfid ist weniger flüchtig und carcinogen als Ethylensulfid. Bei der Ligandensynthese können je nach Reaktionsplanung verschiedene cyclische aminenthaltende Vorstufen verwendet werden (vgl. Abb. IV-2). Durch Verwendung von Diaminen, die neben einer sekundären eine tertiäre Aminofunktion besitzen, kann man durch eine äquivalente Menge an Propylensulfid den einfach substituierten multifunktionellen Liganden gewinnen. Bei der Umsetzung von Diaminen mit zwei sekundären Aminofunktionen muss das eingesetzte Propylensulfid im Unterschuss verwendet werden. Dies führt zur Funktionalisierung von nur einer Aminfunktion. Die andere Aminfunktion bleibt als sekundäre Funktion in der Verbindung erhalten. Die einzelnen Liganden werden unter anaeroben Bedingungen mit der einfachen Menge an Propylensulfid in Toluol umgesetzt. Die Reaktionslösung wird für 24 - 36 Stunden bei 110°C in einer Quarzglasampulle erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu den entsprechenden ($N_2^R S_2^H$)-Liganden. Das reine Produkt erhält man nach Destillation im Hochvakuum. Alle charakteristischen Daten (1H -/ ^{13}C -NMR- und IR-Daten) sind für alle Liganden in den Abschnitten VI.4.12 bis VI.4.15 zusammengefasst.

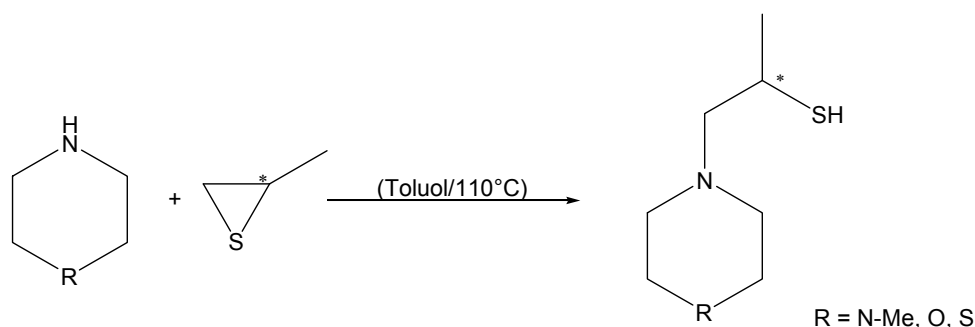


Abb. IV-2: Allgemeines Schema zur Herstellung von chiralen Chelatliganden des (N_2S)-Typs.

IV.3 Synthese neuartiger chiraler dinuklearer Nickel-Komplexe mit multifunktionellen ($N_2^R S$)-Chelatliganden

Die oben beschriebenen ($N_2^R S$)-Liganden eignen sich zum Aufbau von dinuklearen Komplexen. Dabei sollen die Schwefelatome als verbrückende Donorfunktionen fungieren und so die zentrale Einheit in der [NiFe]-Hydrogenase nachbilden.

Für die Synthese von zweikernigen nickelenthaltenden Chelatkomplexen kann man auf die Darstellungsmethode der $M(N_2^R S_2)$ -Komplexe zurückgreifen. Durch Verwendung von $Ni(acac)_2$ lässt sich in aprotischen Lösungsmitteln die basische Eigenschaft des Acetylacetonats ausnutzen. Bei dieser Reaktion wird das basische Acetylacetonat nur unvollständig von den ($N_2^R S$)-Liganden ($pN_2^{iPr}S^{Me-}$ und $hPipN^{Me}N^{iPr}S^-$) verdrängt. Dadurch resultiert in den beiden Komplexen **15** und **16** für die Nickelatome eine unterschiedliche Koordinationsumgebung. Diese gemischte Koordination konnte für die Nickelatome bisher nicht beobachtet werden. Der Verbleib eines Acetylacetonatrestes an einem der Nickelatome deutet auf den nicht ausreichend großen Bisswinkel der Liganden hin. Wird $Ni(OAc)_2$ als reaktive Nickelkomponente mit äquimolaren Mengen Ligand umgesetzt, so bildet sich ein dinuklearer Komplex **17** aus, in dem beide Nickelatome verzerrt oktaedrisch von je einem ($N_2^R S$)-Liganden und einem chelatisierend bindenden ^-OAc umgeben sind. Weitere Umsetzungen mit Nickelchlorid und den neuen ($N_2^R S$)-Liganden ($PipN^{Me}N^{iPr}S^-$ und $MorphON^{iPr}S^-$) im Verhältnis 1:1 ergaben, dass sich für $PipN^{Me}N^{iPr}S^-$ ein bekanntes Koordinationsmuster für die Nickelatome (KZ 5) ausbildet. VAHRENKAMP hat dieses Koordinationsmuster mit Zn(II) realisieren können (vgl. Abb. IV-1), womit die Bevorzugung von höheren Koordinationszahlen für Zink (d^{10}) durch die fehlende Ligandenfeldstabilisierungsenergie in Einklang steht (vgl. Kap. IV.2.2). Für die Umsetzung $MorphON^{iPr}S^-$ mit Nickelchlorid kann für die beiden Ni-Atome eine quadratisch-planare Umgebung gefunden werden, wobei der Ligand nicht mehr mit allen Donorfunktionen an die Ni-Atome bindet.

IV.3.1 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

IV.3.1.1 Kristallstrukturanalyse von $[Ni_2(pN_2^{iPr}S^{Me})_2(acac)][BPh_4]$ (**15** $[BPh_4]$)

Die Verbindung **15** wird durch Umsatz von $Ni(acac)_2$ mit der entsprechenden Menge des Liganden $pN_2^{iPr}S^{Me}H$ in THF dargestellt. Dabei reagiert das basische $Ni(acac)_2$ mit dem sauren tripodalen Liganden unter Verbleib eines Acetylacetonatrestes in der Struktur. Der saure ($N_2 S$)-Ligand ist nicht in der Lage, diesen sauerstoffhaltigen Chelatliganden zu

verdrängen. Das Komplexsalz $[\text{Ni}_2(\text{pN}_2^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (**15** $[\text{BPh}_4]$) kristallisiert aus THF/ Diisopropylether triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.166(2)$, $b = 14.162(3)$ und $c = 19.558(5)$ Å sowie $\alpha = 108.68(2)^\circ$, $\beta = 92.97(2)^\circ$ und $\gamma = 94.09(2)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0388$ und $wR2 = 0.0923$. Kristalle von **15** $[\text{BPh}_4]$ bestehen aus dem Komplexkationen **15** und einem ladungskompensierenden Tetraphenylborationen (vgl. Abb. IV-3). Die Koordination der beiden Nickelatome ist überraschend, da es hier zum ersten Mal gelungen ist, in einem binuklearen Nickelkomplex zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder für die verschiedenen Zentralatome zu verwirklichen.¹³⁶ Durch eine enthaltene sek. Aminfunktionen im Liganden, bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminwasserstoffatomen und einer Thiolatfunktion sowie einem Sauerstoffatom aus dem Acetylacetonatrestes aus. Diese Bindungen fixieren die Struktur des Kations, so dass die zweite Thiolatfunktion nicht verbrückend binden kann (vgl. Abb. IV-3).

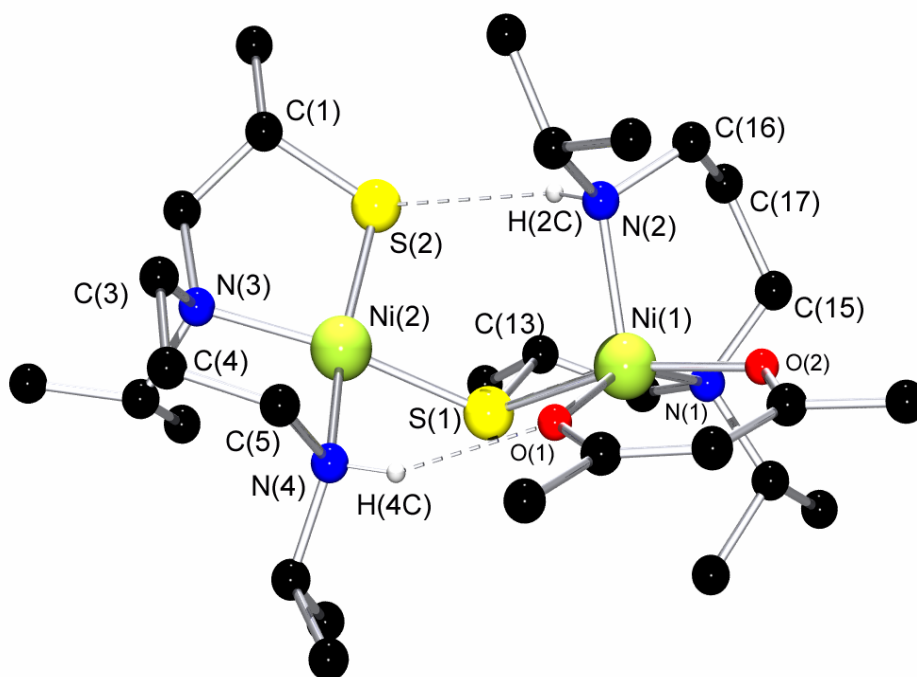


Abb. IV-3: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{pN}_2^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (**15** $[\text{BPh}_4]$) (ohne H-Atome).

Ein Nickelatom ist verzerrt quadratisch-planar von je zwei cis-ständigen Stickstoff- und Schwefelatomen koordiniert (*Fragment 1*). Das zweite Nickelatom ist quadratisch-pyramidal von je zwei cis-ständigen Stickstoff- und Sauerstoffatomen sowie einem Schwefelatome umgeben (*Fragment 2*). Beide Komplexfragmente sind durch eine μ -Schwefelbrücke miteinander verbunden. Die verzerrt quadratisch-planare Konfiguration zeigt sich in der

¹³⁶ A.J. Heuwing, *Diplomarbeit*, **2000**, Duisburg.

Verdrehung der Diederwinkel um das Nickelatom (NiS_2 - und NiN_2 -Ebene) mit $22.6(1)^\circ$. Diese starke Torsion kann mit der einseitigen Verbrückung mit einem μ -Thiolatschwefel, der leichten Verdrehbarkeit des Ligandengerüsts (hier Propylengruppe) und den sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden.

Im *Fragment 1* bildet sich durch die Koordination des Liganden an das Ni-Atom ein heterocyclisches Ringsystem aus, das jeweils einen fünfgliedrigen und einen sechsgliedrigen Chelatring enthält. Der Chelatsechsring nimmt dabei eine Sesselkonformation ein. Die basale Ebene (Abweichung von der Ebene: $0.030 \text{ \AA}$) wird von den beiden N-Atomen und ihren benachbarten C-Atomen der Propylenbrücke gebildet. Das Ni-Atom sowie das C(5)-Atom besetzen mit den Abständen $1.042 \text{ \AA}$ Ni(2) und $0.683 \text{ \AA}$ C(5) die Klappenpositionen auf entgegengesetzte Seiten der basalen Ebene. Die terminalen Isopropylgruppen der Stickstoff-Donorfunktionen liegen auf der gleichen Seite der Ebene. Nach den CAHN-INGOLD-PRELOG-Regeln besitzen die asymmetrischen N-Atome die gleiche absolute Konfiguration (S_{N3} ; S_{N4} ; vgl. Abb.IV-3), was bisher nur für eine einkernige $\text{Ni}(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})$ -Verbindung bekannt war, der als heterocyclischer Chelatsechsring Twist- statt Sesselkonformation vorlag.¹³⁷

Der heterocyclische fünfgliedrige Chelatring weist eine *envelope*-Konformation auf. Die Ni-, N-, S-Atome sowie das dem Stickstoff benachbarte C-Atom bilden die basale Ebene (Abweichung von der besten Ebene: $0.045 \text{ \AA}$), wobei das C-Atom (benachbart zum S-Atom) die Klappenposition einnimmt. Der Abstand dieses C-Atoms zur Ebene beträgt $0.677 \text{ \AA}$. Die Bindungsabstände für Ni-S ($2.169(1) \text{ \AA}$) und Ni-N ($2.021(2) \text{ \AA}$) liegen im Rahmen bekannter $\text{Ni}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_x^{\text{R}})$ -Verbindungen mit verzerrt quadratisch-planarer Koordination.^{119,133,136}

Im *Fragment 2* ist das Ni-Atom quadratisch-pyramidal koordiniert. Hier bilden ein Stickstoffatom und ein Schwefelatom des (N_2S)-Liganden zusammen mit den beiden *acac*-Sauerstoffatomen die quadratische Basis des Koordinationspolyeders, an dessen apikaler Position das verbleibende Stickstoffatom des (N_2S)-Liganden liegt. Der mittlere Bindungswinkel in der quadratischen Ebene beträgt $91.3(7)^\circ$ und liegt damit sehr nahe am Idealwinkel von 90° , der dann erreicht wird, wenn das Zentralatom exakt in der Grundfläche liegt. Diese Situation ist allerdings bei quadratisch-planaren Übergangsmetallkomplexen sehr selten und wird auch in diesem Fall nicht realisiert. Der mittlere Bindungswinkel zwischen den Atomen an der Basis und dem Stickstoffatom an der Spitze der Pyramide beträgt $100.1(7)^\circ$, somit sind die vier Ligandenatome in der Basis vom apikalen N-Atom weggebogen.

Durch die Koordination der verschiedenen Liganden bilden sich zwei heterocyclische Chelatsechsringe und ein heterocyclischer Fünfring aus. Ein Chelatsechsring, der aus dem (N_2S)-

¹³⁷ J. Schneider, A.J. Heuwing, G. Henkel; unpublizierte Ergebnisse.

Ligandengrundgerüst (N(1), N(2), C(15)-C(17)) und dem koordinierten Ni-Atom besteht, nimmt eine Sesselkonformation ein. Die basale Ebene (Abweichung von der besten Ebene: 0.008 Å) wird von den N-Atomen und ihren benachbarten C-Atomen der Propylenbrücke gebildet. Das Nickelatom sowie das Brückenkopf-C-Atom C(17) besetzen entgegengesetzte Seiten der besten Ebene mit den Abständen von 0.823 Å Ni(1) und 0.723 Å C(17). Die terminalen Isopropylgruppen der Stickstoff-Donorfunktionen liegen auf der gleichen Seite der Ebene. Die absolute Konfiguration der asymmetrischen N-Atome ist durch die einseitige Addition eines Propylensulfid (R_{N1} , R_{N2} ; vgl. Abb. IV-3) identisch. Der andere planare heterocyclische Sechsring wird von dem verbleibenden Acetylacetonatrest gebildet (Abweichung von der besten Ebene: 0.026 Å). Der heterocyclische fünfgliedrige Chelatring weist auch hier eine *envelope*-Konformation auf. Das zum S-Atom benachbart liegende Kohlenstoffatom besetzt die Klappenposition, der Abstand zur Ebene beträgt 0.777 Å.

Die Ni-S-Bindungslänge in *Fragment 2* ist mit 2.342(1) Å länger als die in *Fragment 1* (2.169(1) Å). Dies kann mit der Tendenz von längeren Bindungslängen bei höheren Koordinationszahlen an einem Zentralatom erklärt werden.¹³⁸ Der durchschnittliche Ni-N-Abstand korreliert mit 2.096 Å sehr gut mit der erhöhten Koordinationszahl und liegt im oberen Bereich der bisher gefundenen Bindungsabstände für $Ni(N_2^R S_x)$ -Komplexe mit einer fünffachen Koordination des Zentralions.¹³⁹ Die Bindungsabstände für die beiden Sauerstoff-Donorfunktionen des Acetylacetonatrestes weisen mit 2.000(2) Å keine Besonderheit auf. Der N-Ni-N-Winkel ist in *Fragment 2* von **15** mit 99.4(1)° durch die bewegliche Propylenbrücke zwischen den N-Donoratomen nur leicht gegenüber $Ni(pN_2^R S_2^R)$ -Komplexen aufgeweitet.¹⁴⁰

Tab. IV-1: Ausgewählte Strukturdaten von **15**.

Ausgew. Abstände [Å]			
<i>Fragment 1</i> quadratisch- planar:		<i>Fragment 2</i> oktaedrisch:	
Ni(2)-N(3)	1.995(2)	Ni(1)-N(1)	2.137(2)
Ni(2)-N(4)	2.045(2)	Ni(1)-N(2)	2.053(2)
Ni(2)-S(1)	2.189(1)	Ni(1)-S(1)	2.342(1)
Ni(2)-S(2)	2.148(1)	Ni(1)-O(1)	2.012(2)
S(2)-C(1)	1.816(2)	Ni(1)-O(2)	1.988(2)
H(4C)-O(1)	2.235(2)	S(1)-C(13)	1.824(2)
		H(2C)-S(2)	2.679(2)
		Ni····Ni	3.872(1)
		S····S	3.106(1)

¹³⁸ J.E. Huheey, *Anorganische Chemie* (3.Aufl.), Walter de Gruyter, Berlin, **1988**.

¹³⁹ M. Handa, M. Mikuriya, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.*, **1988**, 1555.

¹⁴⁰ A.J. Heuwing, J. Schneider, G. Henkel, unpublizierte Ergebnisse.

Ausgew. Winkel [°]

N(3)-Ni(2)-N(4)	96.01(8)	N(1)-Ni(1)-N(2)	99.35(7)
N(3)-Ni(2)-S(2)	89.56(6)	N(1)-Ni(1)-S(1)	84.82(5)
N(4)-Ni(2)-S(1)	87.24(6)	N(2)-Ni(1)-S(1)	96.70(6)
S(1)-Ni(2)-S(2)	91.50(3)	N(1)-Ni(1)-O(1)	154.77(7)
Ni(2)-S(2)-C(1)	98.90(8)	N(1)-Ni(1)-O(2)	86.69(7)
		N(2)-Ni(1)-O(1)	105.88(7)
		N(2)-Ni(1)-O(2)	98.56(8)
		O(1)-Ni(1)-O(2)	89.52(7)
		S(1)-Ni(1)-O(1)	92.18(5)
		Ni(1)-S(1)-Ni(2)	117.41(3)
		Ni(2)-S(1)-C(13)	94.66(8)

IV.3.1.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (**16** $[\text{BPh}_4]$)

Die Verbindung **16** wird wie **15** durch Umsatz von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit der stöchiometrischen Menge des Liganden $\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SH}$ in einem aprotischen Lösungsmittel dargestellt. Dabei reagiert das Nickelacetylacetonat in einer einfachen Säure-Base-Reaktion mit dem multifunktionellen Chelatliganden, wobei ein unvollständiger Ligandenaustausch eintritt. Ein basischer Acetylacetonatrest verbleibt an einem der beiden Nickelatome und führt so für ein Nickelatom zu einer oktaedrischen Koordination.

Das Komplexsalz $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (**16** $[\text{BPh}_4]$) kristallisiert aus THF/Diisopropylether monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 15.184(6)$, $b = 18.573(8)$ und $c = 17.945(6)$ Å sowie $\beta = 114.13(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0474$ und $wR2 = 0.1142$. Kristalle von **16** $[\text{BPh}_4]$ bestehen aus dem Komplexkationen **16** und den ladungskompensierenden Tetraphenylborationen (vgl. Abb. IV-4). Die Koordination der beiden Nickelatome ist bemerkenswert, da es hier gelungen ist, in einem dinuklearen Komplex zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder zu realisieren (vgl. Kap. IV.2.3.1). Durch Verwendung eines Liganden der jeweils zwei tert. Aminfunktionen besitzt, kann es nicht zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommen wie bei **15**. Durch das fehlen dieser strukturell fixierenden Bindungen, kommt es zur beidseitigen μ -Verbrückung der beiden Thiolatfunktionen. Ein Nickelatom ist verzerrt quadratisch-planar von je zwei cis-ständigen Stickstoff- und zwei μ -Schwefelatomen verbrückt koordiniert (*Fragment 1*). Das zweite Nickelatom ist verzerrt oktaedrisch an je zwei Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffatomen gebunden (*Fragment 2*). Die basale Ebene um das oktaedrische Nickelatom wird durch die Atome N(3), N(4), S(2) und O(2) gebildet, die axialen Positionen nehmen die Atome S(1) und O(1) ein. Die beiden unterschiedlich koordinierten Nickelzentren sind über eine gemeinsame Kante, bestehend aus den beiden μ -

Schwefelatomen, gebunden. Die sich aus den Atomen S(1), S(2), N(1), N(2) und S(1), S(2), O(1), N(4) bildenden Ebenen besitzen einen Winkel von $117.2(1)^\circ$. Durch diesen Faltungswinkel nähern sich die beiden Nickelatome bis auf $3.207(2) \text{ \AA}$ an. Dieser Abstand ist für eine Metall-Metall-Wechselwirkung zu groß.

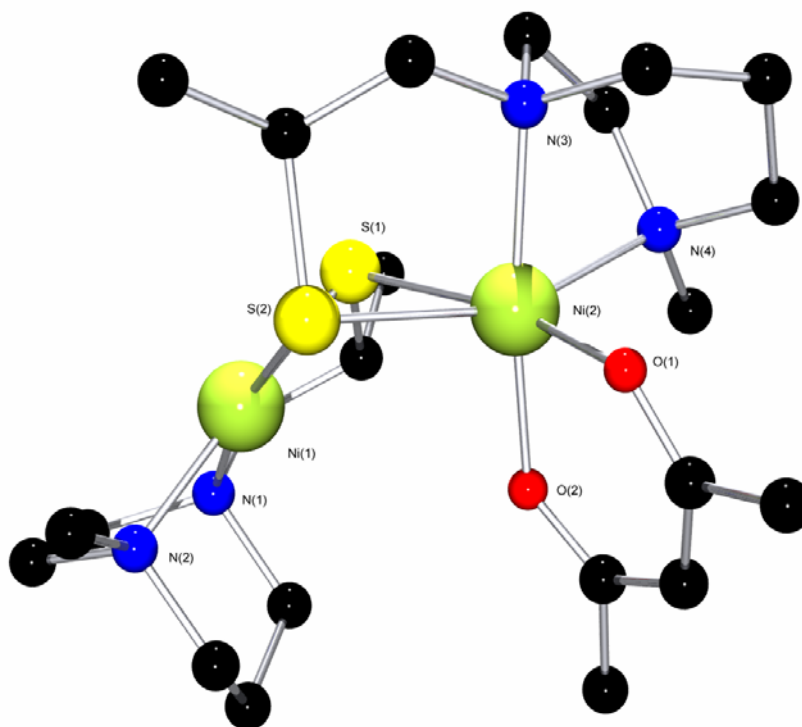


Abb. IV-4: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(h\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{IPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (**16** $[\text{BPh}_4]$) (ohne H-Atome).

Die stark variierenden Bindungswinkel (Ni-S-Ni) $83.7(3)^\circ$ und $88.2(3)^\circ$ im heterocyclischen Ni_2S_2 -Vierrings sind als eine Folge des unterschiedlichen Platzbedarfs der verschiedenen Koordinationszahlen anzusehen. Auch zeigt sich ein einheitlicher Trend der Bindungslängenvergrößerung bei Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs. Die Bindungsabstände von Ni-N liegen bei $1.947(3) \text{ \AA}$ (KZ4) und bei $2.133(3) \text{ \AA}$ (KZ6). Der gleiche Trend ist auch bei den Schwefelatomen zu erkennen (KZ4: $2.167(1) \text{ \AA}$; KZ6: $2.417(1)$ und $2.629(1) \text{ \AA}$). Die Verlängerung der Ni(2)-S(2)-Bindung auf $2.629(1) \text{ \AA}$ gegenüber der Ni(2)-S(1)-Bindung ($2.417(1) \text{ \AA}$) begründet sich in der Tatsache, dass der Acetylacetonatrest auf der Seite des $\mu\text{-S}(2)$ -Atoms liegt. Die Bindungslängen der Ni-O-Bindung bleiben mit $2.016(2) \text{ \AA}$ im Rahmen der Erwartung für die Koordinationszahl sechs.^{126,133,141}

¹⁴¹ Ch. Ochs, F.E. Hahn, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 2193.

Tab. IV-2: Ausgewählte Strukturdaten von **16**.

Ausgew. Abstände [Å]			
<i>Fragment 1</i>		<i>Fragment 2</i>	
quadratisch-planar:		oktaedrisch:	
Ni(1)-N(1)	1.934(3)	Ni(2)-N(3)	2.130(3)
Ni(1)-N(2)	1.959(3)	Ni(2)-N(4)	2.136(3)
Ni(1)-S(1)	2.148(1)	Ni(2)-S(1)	2.629(1)
Ni(1)-S(2)	2.185(1)	Ni(2)-S(2)	2.417(1)
S(1)-C(1)	1.834(4)	Ni(2)-O(1)	2.019(2)
		Ni(2)-O(2)	2.012(2)
		S(2)-C(10)	1.840(3)
		Ni····Ni	3.207
Ausgew. mittlere Bindungswinkel [°]			
N(1)-Ni(1)-N(2)	82.21(12)	N(3)-Ni(2)-N(4)	76.05(10)
N(1)-Ni(1)-S(1)	90.94(9)	N(3)-Ni(2)-S(2)	86.52(7)
N(2)-Ni(1)-S(2)	98.02(9)	N(3)-Ni(2)-S(1)	95.43(8)
S(1)-Ni(1)-S(2)	88.55(3)	N(4)-Ni(2)-S(1)	94.65(8)
Ni(1)-S(1)-C(1)	97.85(12)	S(1)-Ni(2)-S(2)	73.54(3)
Ni(1)-S(1)-N(12)	83.69(3)	O(1)-Ni(2)-N(4)	90.86(10)
		O(1)-Ni(2)-N(4)	97.67(10)
		O(1)-Ni(2)-S(2)	95.81(7)
		O(1)-Ni(2)-O(2)	89.01(10)
		O(2)-Ni(2)-N(4)	96.18(10)
		O(2)-Ni(2)-S(1)	86.27(8)
		O(2)-Ni(2)-S(2)	101.31(7)
		Ni(2)-S(2)-C(10)	92.16(10)
		Ni(1)-S(2)-Ni(2)	88.20(3)

IV.3.1.3 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$ (**17**)

Der Komplex **17** kristallisiert aus THF/Diisopropylether triklin in der Raumgruppe P1. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 10.768(1)$, $b = 11.180(1)$ und $c = 12.041(1)$ Å sowie $\alpha = 105.40(1)^\circ$, $\beta = 111.23(1)^\circ$ und $\gamma = 92.68(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0346$ und $wR2 = 0.0743$. Kristalle von **17** bestehen aus diskreten Molekülen, die keine Wechselwirkungen untereinander aufweisen. In **17** sind die beiden Zentralatome an je einen $\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S}$ -Liganden und ein Acetation gebunden. An jedes Nickelatom koordinieren cis-ständig zwei Stickstoffatome, verbrückend zwei Schwefelatom und aus dem bindenden Acetatrest zwei Sauerstoffdonorfunktionen. Das Molekül enthält im Mittelpunkt des zentralen, coplanaren, viergliedrigen, heterocyclischen Ni_2S_2 -Ringes ein Inversionszentrum. Beide Ni-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Atome S(11), S(12), N(12) und O(11) die basale Ebene bilden und die axialen Positionen von N(12) und O(12) besetzt werden. Die mittleren Bindungswinkel von $90.3(3)^\circ$ entsprechen dem idealen Winkel 90° für ein sechsfach koordiniertes Zentralion.

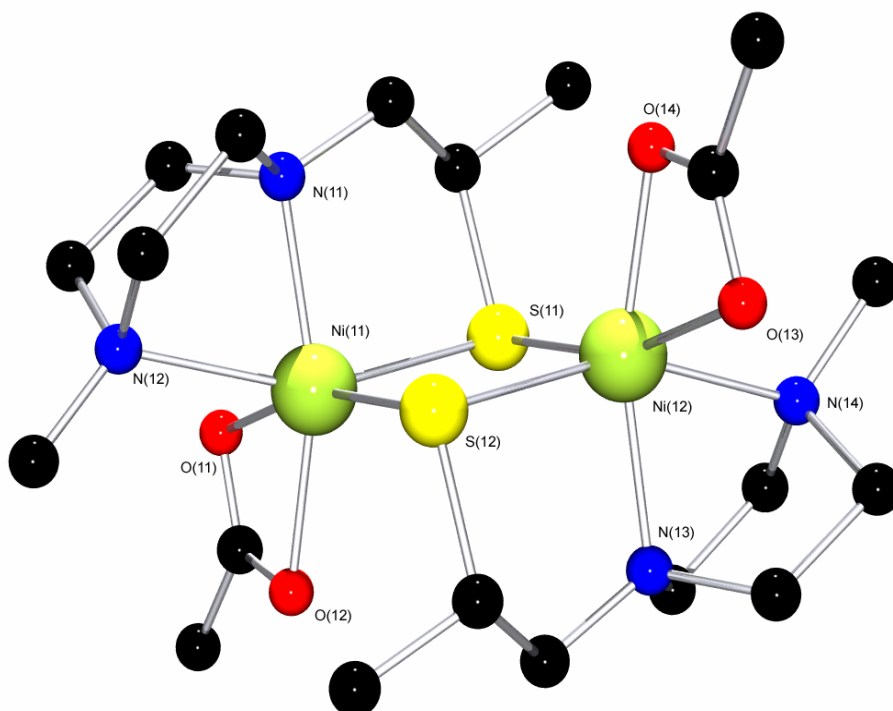


Abb. IV-5: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$ (**17**) (ohne H-Atome).

Durch die Koordination des Liganden bilden sich je drei polyheterocyclische Fünfringe, außerdem enthält der tripodale Ligand noch einen Sechsring. Alle heterocyclischen Fünfringe liegen in einer *envelope*-Konformation vor. Die Ni-, N-, S- sowie das dem Stickstoff benachbarte C-Atom bildet die basale Ebene (Abweichung von der besten Ebene: 0.056 Å), bei der das C-Atom (benachbart zum S-Atom) die Klappenposition einnimmt. Der Abstand dieses C-Atoms zur Ebene beträgt 0.536 Å. Der heterocyclische Sechsring des N_2S -Liganden liegt in einer Boot-Konformation vor (Abweichung von der besten Ebene: 0.032 Å), und die beiden Stickstoffatome liegen 0.770 und 0.713 Å über dieser Ebene. Die Ni-S-Abstände betragen im Mittel 2.388(5) Å. Diese Abstände sind um ca. 0.2 Å länger als bei allen bis heute bekannten dimeren $\text{Ni}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S})$ -Verbindungen, deren Nickelatome quadratisch-planar koordiniert sind.¹³³ Bis heute ist nur eine zweikernige oktaedrisch koordinierte Nickelverbindung mit einem tripodalen N_2OS -Donorsatz bekannt, in der der mittlere Ni-S-Abstand mit 2.403(3) Å im gleichen Bereich liegt.¹⁴¹ Auch in dieser Verbindung sind zwei Acetation in der Koordinationsumgebung vorhanden. Bei den Ni-N-Abständen liegen durch die oktaedrische Koordination der Nickelatome längere Bindungsabstände von 2.169(13) Å vor. Die Acetat-Ionen binden als chelatisierende Liganden an die Nickelatome, wobei sich zwei unterschiedliche Bindungsabstände für die beiden Sauerstoffatome ergeben.¹⁴² Der kurze Abstand Ni-O beträgt 2.091(12) Å, der zweite Abstand ist um 0.14 Å vergrößert. Der Ni-Ni-

¹⁴² H.L. DeBondt, N.M. Balton, O.M. Peeters, C.J. De Ranter, *Acta Cryst.*, **1994**, C50, 180.

IV. Zweikernige Nickelkomplexe mit ungewöhnlichem Koordinationsmustern

Abstand von 3.335(4) Å ist für Ni-Ni-Wechselwirkungen zu groß. Dieser große Abstand zeigt sich auch in dem großen Ni-S-Ni-Winkel von 88.93(14)°. Die mittleren Bindungswinkel der basalen Ebene mit 91.66(10)° deutet die verzerrte Koordination an, wobei die beiden spitzen Bindungswinkel des Acetat-Ions von 61.1(4)° und der beiden Stickstoff-Donorfunktionen des (N₂S)-Liganden mit 69.6(5)° hervorzuheben sind.

Tab. IV-3: Ausgewählte Strukturdaten von **17**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Bindungswinkel [°]:	
Ni(11)-N(11)	2.124(14)	N(11)-Ni(11)-N(12)	69.92(49)
Ni(11)-N(12)	2.204(12)	S(12)-Ni(11)-S(12)	90.97(15)
Ni(11)-S(11)	2.384(5)	O(12)-Ni(11)-O(12)	62.09(40)
Ni(11)-S(12)	2.382(4)	N(13)-Ni(12)-N(14)	69.22(51)
Ni(11)-O(11)	2.254(11)	S(12)-Ni(12)-S(12)	91.19(14)
Ni(11)-O(12)	2.112(12)	O(13)-Ni(12)-O(14)	60.04(40)
Ni(12)-N(13)	2.109(14)	Ni(11)-S(11)-Ni(12)	88.39(14)
Ni(12)-N(14)	2.150(13)	Ni(11)-S(12)-Ni(12)	89.46(14)
Ni(12)-S(11)	2.400(4)	Ni(11)-S(11)-C(106)	94.68(50)
Ni(12)-S(12)	2.357(5)	Ni(12)-S(12)-C(114)	96.80(51)
Ni(12)-O(13)	2.214(11)		
Ni(12)-O(14)	2.070(12)		
S(11)-C(106)	1.814(16)		
S(11)-C(114)	1.842(16)		
Ni(11)···Ni(12)	3.335(4)		

IV.3.1.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (**18**)

Der Komplex **18** kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 7.044(1)$, $b = 10.637(1)$ und $c = 14.802(1)$ Å sowie $\beta = 94.57(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0393$ und $wR2 = 0.1394$. Kristalle aus **18** bestehen aus Molekülen eines elektroneutralen binuklearen Komplexes, die keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen untereinander zeigen. Die Struktur besitzt in der Mitte des zentralen planaren viergliedrigen heterocyclischen Ni_2S_2 -Ringes ein Inversionszentrum. Jedes Ni-Atom wird von einem (N_2S) -Liganden koordiniert, und die Schwefelatome bilden zwei μ -Thiolatbrücken zwischen den beiden Nickelatomen aus. Die Koordination der beiden Nickelatome kann im Komplex (s. Abb. IV-6) als verzerrt trigonalbipyramidal bezeichnet werden, wobei die Atome N(2), Cl(1) und S(2') die basale Ebene bilden. Die axialen Positionen der Bipyramide werden von den Atomen S(2) und N(1) besetzt.

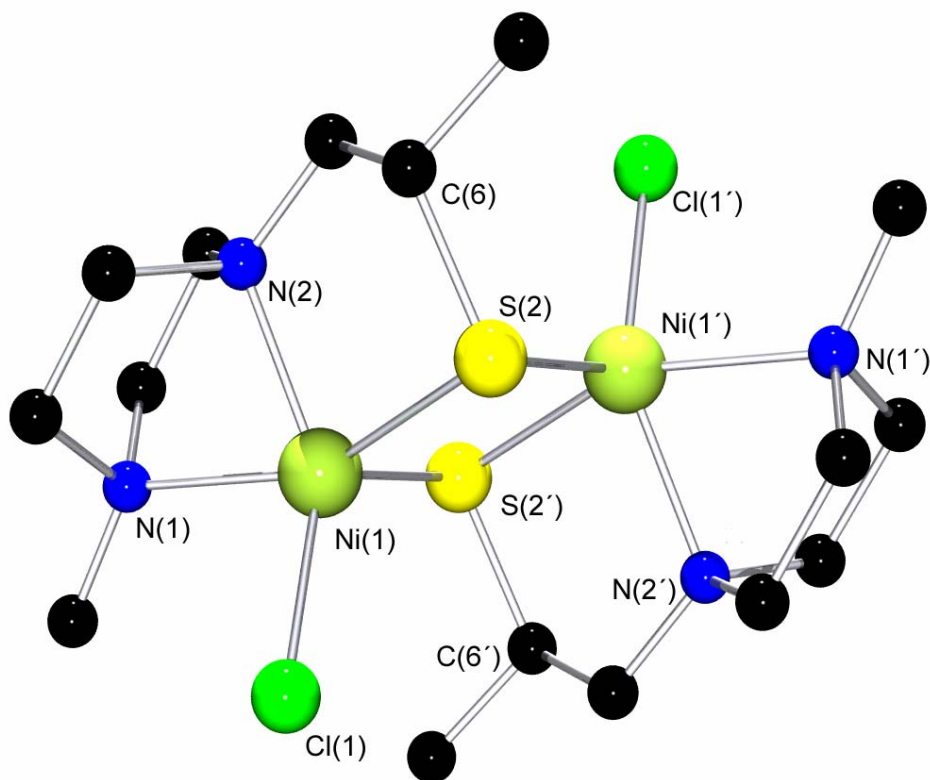


Abb. IV-6: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (**18**) (ohne H-Atome).

Wie bei Verbindung **17** bilden sich hier auch heterocyclische Fünfringe, die in einer *envelope*-Konformation vorliegen. Die Ni-, N-, S- sowie das dem Stickstoff benachbarte C-Atom bilden die basale Ebene (Abweichung von der besten Ebene: 0.077 Å), bei dem ein C-Atom (benachbart zu dem S-Atom) die Klappenposition besetzt. Der Abstand dieses C-Atoms zur

Ebene beträgt 0.511 Å. Der heterocyclische Sechsring des (N₂S)-Liganden liegt in einer Boot-Konformation vor (Abweichung von der besten Ebene: 0.007 Å) und die beiden Stickstoffatome liegen 0.737 und 0.746 Å über dieser Ebene. Die Ni-S Abstände sind mit 2.342(1) Å um 0.14 Å länger als in den Komplexen [Ni(NS₂SMe)]₂ (2.200(3) Å)¹¹⁹ und [(mmp-dach)₂Ni₂][BARF]₂ (2.174(3) Å).¹³³ Die Ni-S-Abstände ähneln mehr homoleptischen Nickelthiolat-Komplexen: [Ni₂(S^tC₄H₉)₆]²⁻ (2.344 Å)⁹², [Fe₂(S^tC₄H₉)₆]²⁻ (2.377 Å)⁹², [Fe₂(SⁱC₃H₇)₆]²⁻ (2.385 Å)¹⁴³.

Bei den Ni-N Abständen (2.082(4), 2.171(3) Å) macht sich die gespannte Koordination zum Nickelatom bemerkbar, denn der Winkel (N-Ni-N) in Verbindung **18** liegt bei 71.1(1)°. Dieser spitze Bindungswinkel führt zu einer größeren Bindungslänge, die um 0.12 Å länger ist als die Ni-N-Bindungen von [(mmp-dach)₂Ni₂][BARF]₂ (1.965(4), 2.040(4) Å)¹³³. In dieser Verbindung beträgt der Bindungswinkel 78.3(2)°. Je größer der Bindungswinkel (N-Ni-N) wird, desto besser kann das Nickelatom mit den Elektronenpaaren der Aminogruppen wechselwirken und desto kleiner wird der Bindungsabstand: [Ni(NS₂SMe)]₂ (Ni-N: 1.945(7) Å, S(3)-Ni(1)-N(1) 90.9(2)°); [**12**] (Ni-N: 1.995, 2.045 Å, N(3)-Ni(2)-N(4) 96.7°) (vgl. Kap. IV.2.3.1). Der Bindungsabstand für das terminale Chloratom liegt mit 2.306(1) Å im Rahmen bekannter Nickelkomplexe. Der Ni-Ni-Abstand mit 3.181(1) Å deutet darauf hin, dass keine Metall-Metall-Wechselwirkungen vorhanden sind. Außerdem kommt dieser Abstand durch den planaren Ni₂S₂-heterocyclischen Vierring zustande, dessen Winkel für (Ni-S-Ni) 85.55(3)° und für (S-Ni-S) 94.45(3)° beträgt.

Tab. IV-4: Ausgewählte Strukturdaten von **18**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Ni(1)-N(1)	2.171(3)	N(1)-Ni(1)-N(2)	71.10(13)
Ni(1)-N(2)	2.082(4)	N(1)-Ni(1)-S(2)	100.01(9)
Ni(1)-S(2)	2.328(1)	N(2)-Ni(1)-S(2)	98.64(9)
Ni(1)-S(2')	2.356(1)	N(2)-Ni(1)-S(2')	85.70(9)
Ni(1)-Cl(1)	2.306(1)	S(2)-Ni(1)-S(2')	94.45(3)
S(2)-C(6)	1.825(4)	N(1)-Ni(1)-Cl(1)	93.36(9)
Ni(1)···Ni(2)	3.181(1)	N(2)-Ni(1)-Cl(1)	142.51(9)
		Cl(1)-Ni(1)-S(2)	117.92(4)
		Cl(1)-Ni(1)-S(2')	98.65(4)
		Ni(1)-S-Ni(1')	85.55(3)
		Ni(1)-S(2)-C(6)	108.16(13)

¹⁴³ G. Henkel, C. Chen, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1064.

IV.3.1.5 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{i\text{Pr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (**19**)

Der Komplex **19** kristallisiert aus MeCN/Diisopropylether monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 24.666(2)$, $b = 12.041(1)$ und $c = 14.459(1)$ Å sowie $\beta = 103.17(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0197$ und $wR2 = 0.0492$. Kristalle von **19** bestehen aus diskreten Molekülen, die keine Wechselwirkungen untereinander aufweisen.

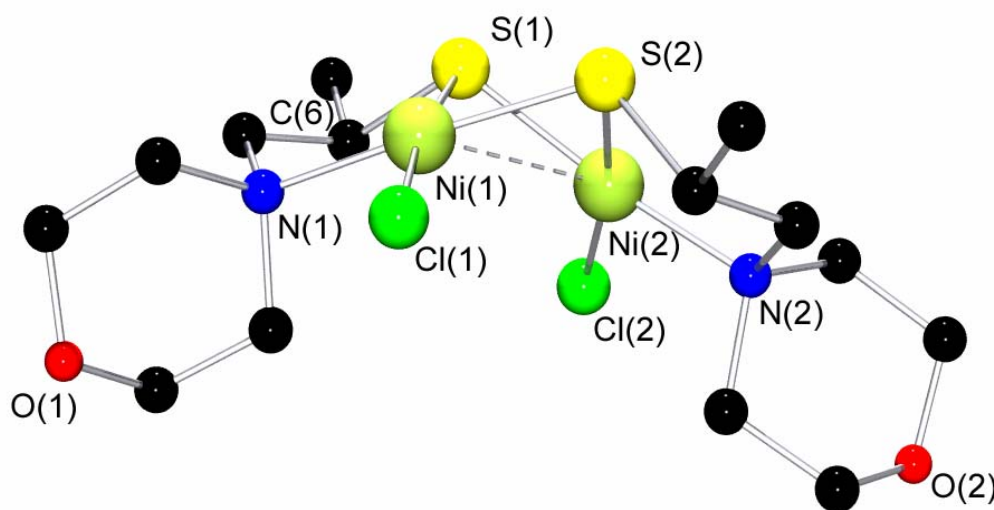


Abb. IV-7: Kristallstruktur von $[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{i\text{Pr}}\text{S})_2(\text{Cl})_2]$ (**19**) (ohne-H-Atome).

In **19** sind die beiden Zentralionen je von einem $\text{MorphON}^{i\text{Pr}}\text{S}$ -Liganden und einem Chloratom quadratisch-planar koordiniert. Der Chelatligand koordiniert nur mit zwei seiner drei Donorfunktionen. Durch die sich bildende Sessel-Konformation kann die Sauerstofffunktion des heterocyclischen Sechsrings nicht an das Nickelatom koordinieren. Wie bei Verbindung **17** bilden sich auch hier heterocyclische Fünfringe, die in einer *envelope*-Konformation vorliegen. Die Ni-, N-, S- sowie das dem Stickstoffatom benachbarte C-Atom bilden die basale Ebene (Abweichung von der besten Ebene: 0.033 Å) mit dem C-Atom (benachbart zu dem S-Atom) in der Klappenposition. Der Abstand dieses C-Atoms zur Ebene beträgt 0.745 Å. Die beiden quadratisch-planaren Nickel-Atome sind über eine gemeinsame Kante, die aus den beiden μ_2 -Schwefelatomen gebildet wird, gebunden. Der Faltungswinkel der beiden Ebenen Ni(1)S(1)S(2) und Ni(2)S(1)S(2) beträgt 110.7° . Durch diese Winkel nähern sich die beiden Nickelatome bis auf 2.768(3) Å an, so dass sich Ni-Ni-Wechselwirkungen nicht ausschließen lassen. Auch liegen die S-S-Abstände mit 2.725(4) Å unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Diese kurzen Ni-Ni-Abstände sind in mehrkernigen Nickelkomplexen, in denen die Nickel-Ionen über μ -Schwefelatome verbrückt

gebunden sind, nicht unbekannt (s. Tabl. IV-5). Die gleichen strukturellen Merkmale liegen zum Beispiel auch in den verschiedenen zweikernigen Phosphino-Thiolat-Komplexen $[M(L^1)X]_2$ ($M = Ni, Pd$; $X = Cl, Br$)^{144,145,146} oder in den dinuklearen Komplexen mit Liganden des (N_2S) -Typs vor.^{147,148,149} Im Gegensatz zu diesen Beispielen enthalten die beiden dinuklearen Komplexe $[Ni(dach)]_2Cl_2$ ¹³³ und $[Ni(adet)]_2(ClO_4)_2$ ¹⁵⁰ einen planaren Ni_2S_2 -Vierring. Die $Ni \cdots Ni$ -Abstände liegen für die gefalteten Verbindungen in einem Bereich von 2.679 Å und 2.768 Å mit einem Faltungswinkelbereich von 104.0° bis 111.9°. Dagegen beträgt der $Ni \cdots Ni$ Abstand in den planaren Verbindungen über 3.122 Å.

Der Faltungswinkel ist das Ergebnis von spitzen S-Ni-S-Winkeln von 78.04° zwischen den Nickelatomen für **19**. Eine vergleichbare Faltung von **19** wird auch in den zuvor genannten dinuklearen Verbindungen beobachtet. In Tabelle V-5 werden ausgewählte strukturelle Parameter von **19** mit verschiedenen dinuklearen Nickelkomplexen verglichen.

Tab. IV-5: Vergleich μ -Thiolat verbrückter Nickel-Verbindungen.

Verbindung:	$Ni \cdots Ni$ [Å]	$S \cdots S$ [Å]	Faltungs- winkel [°]	$Ni-S-Ni$ [°]	$S-Ni-S$ [°]
$[Ni_2(MorphON^{iPr}S)_2Cl_2](\mathbf{19})$	2.768(2)	2.725(4)	110.7	79.50(2)	78.01(2)
$[Ni_2((Ph)_2P^{Et}S^H)_2Cl_2]$ ¹⁴⁵	2.679	2.788	104.0	75.13	78.66
$[Ni_2((Ph)_2P^{Et}S^H)_2Br_2]$ ¹⁴⁴	2.696	2.785	104.6	75.53	78.62
$[Ni_2((Ph)_2P^{Et}S^{Et})_2Cl_2]$ ¹⁴⁶	2.758(1)	2.823(1)	109.6	77.64(4)	79.85(4)
$[Ni_2(MeN^{Et}S_2^H)_2]$ ¹⁴⁸	2.679(2)	2.899(5)	108.4	75.1 (1)	82.5 (1)
$[Ni_2(MeN^{Et}S^H SO_2)_2]$ ¹⁴⁹	2.721	2.861	109.7	76.65	81.39
$[Ni_2(S^{Et}S_2^H)_2]$ ¹⁴⁷	2.738	2.909	111.9	76.92	82.71
$[Ni_2(mmp-dach)_2]Cl_2$ ¹³³	3.034	3.668	180.0	88.5(2)	83.4(2)
$[Ni_2(adet)_2]$ ¹⁵⁰	3.239	2.890	180.0	96.52	83.48
$[Ni_2(bdt)_3]$ ²⁻¹⁵¹	2.941	2.819	-		
$[Ni_2(2-py^{Et}N^{Et}S)_2]$ ¹⁵²	2.739	2.786	-		

Der Abstand der Ni-S und Ni-N-Bindungen liegen im Rahmen für dinukleare Nickelchelate-Komplexe mit gemischter Ligandensphäre (s. Tabelle IV-6).

¹⁴⁴ K. Aurivillius, G.-I. Bertinsson, *Acta Cryst. Sect. B*, **1982**, 38B, 1295.¹⁴⁵ T. Gerdau, W. Klein, R. Kramolowsky, *Cryst. Struct. Comm.*, **1982**, 11, 1663.¹⁴⁶ A. Dervisi, R.L. Jenkins, K.M. Abdula Malik, M.B. Hursthouse, S. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1133.¹⁴⁷ R. Cao, M. Hong, F. Jian, X. Xie, H. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3459.¹⁴⁸ S.B. Choudhury, M.A. Pressler, S.A. Mirza, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4831.¹⁴⁹ S.A. Mirza, R.O. Day, M.J. Maroney, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1992.¹⁵⁰ N.F. Curtis, O.P. Gladhikh, S.L. Heath, K.R. Morgan, *Aust. J. Chem.*, **1998**, 51, 49.¹⁵¹ J.R. Nicholson, G. Christou, J.C. Huffman, K. Folting, *Polyhedron*, **1987**, 6, 863.¹⁵² T.B. Vance, L.G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2106.

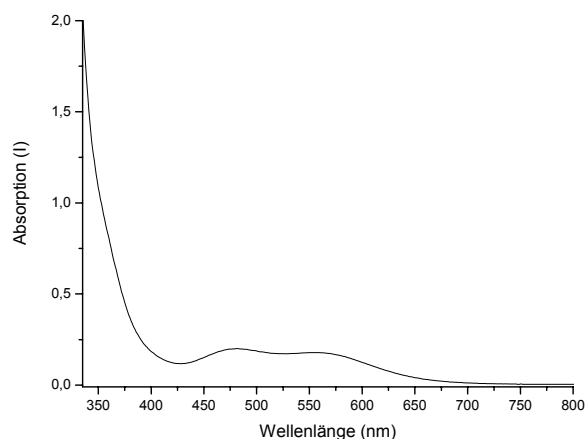
Tab. IV-6: Ausgewählte Strukturdaten von **19**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Ni(1)-N(1)	1.998(1)	N(1)-Ni(1)-S(2)	90.07(4)
Ni(1)-S(1)	2.153(4)	N(1)-Ni(1)-Cl(1)	96.02(4)
Ni(1)-S(2)	2.175(4)	S(1)-Ni(1)-Cl(1)	95.41(2)
Ni(1)-Cl(1)	2.196(4)	S(1)-Ni(1)-S(2)	78.04(2)
Ni(1)-Ni(2)	2.768(3)	N(2)-Ni(2)-S(1)	90.05(2)
Ni(2)-N(2)	2.005(1)	N(2)-Ni(2)-Cl(2)	96.59(4)
Ni(2)-S(1)	2.149(4)	S(2)-Ni(2)-Cl(2)	95.31(2)
Ni(2)-S(2)	2.181(4)	S(1)-Ni(2)-S(2)	77.98(2)
Ni(2)-Cl(2)	2.196(4)	Ni(1)-S(1)-Ni(2)	79.61(2)
S(1)-C(13)	1.833(2)	Ni(1)-S(2)-Ni(2)	79.38(2)
S(2)-C(6)	1.828(2)	C(13)-S(1)-Ni(2)	97.38(5)
Ni(1)···Ni(2)	2.768(2)	C(6)-S(2)-Ni(1)	99.00(5)
S(1)···S(2)	2.725(4)		

IV.3.2. Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe 15-19.

IV.3.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

In den dinuklearen Nickelkomplexen **16-19** sind die Nickelatome sehr unterschiedlich von den verschiedenen Donorfunktionen koordiniert. Dadurch wird die Interpretation der UV/Vis-Spektren erschwert. In dem Komplexe **16** liegen nebeneinander zwei verschieden gebundene Nickelatome in einem Molekül vor. Durch die Überlagerung der verschiedenen Aufspaltungsmuster für **16** ist nur eine qualitative Interpretation dieser UV/Vis-Spektren möglich. Die Verbindungen **17 – 19** sollten mit ihrer identischen Koordination der beiden Nickelatome eine eindeutige Bestimmung der Aufspaltungsmuster erlauben.


Abb. IV-8: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})][\text{BPh}_4]$ (**16** $[\text{BPh}_4]$).

Verbindung **16** (s. Abb. IV-8) zeigt zwei breite Banden mit den Maxima bei 559 nm ($\epsilon = 285 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 418 nm ($\epsilon = 319 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), die auf $d-d$ -Übergänge der unterschiedlich koordinierten Ni-Atome zurückzuführen sind. Das Spektrum ist ansonsten sehr bandenarm, und es tritt im Messbereich kein definierter Charge-Transfer-Übergang auf.

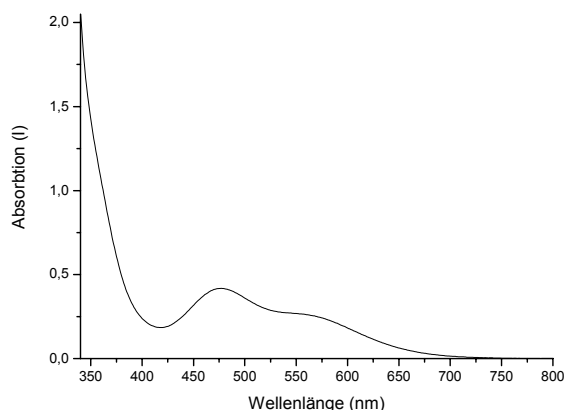
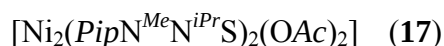


Abb. IV-9: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{OAc})_2]$ (**17**).

Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in **17** die Nickelzentren verzerrt oktaedrisch von je zwei Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatomen koordiniert sind. Eine reguläres Oktaederfeld (O_h -Symmetrie) führt zu der bekannten Orbitalaufspaltung in drei niedrige t_2 - und zwei höhere e_g -Orbitale. Durch die spitzen Winkel der Stickstoffdonorfunktionen des Piperidingerüsts und des chelatisierenden Acetat-Liganden wird die gewohnte Orbitalaufspaltung gestört und die Interpretation erschwert. Verbindung **17** zeigt zwei ausgeprägte Absorptionsbanden bei 549 nm ($\epsilon = 137 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 475 nm ($\epsilon = 213 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Beide Banden können $d-d$ -Übergängen zugeordnet werden. Im Messbereich treten ansonsten keine weiteren definierten Absorptionsbanden auf.

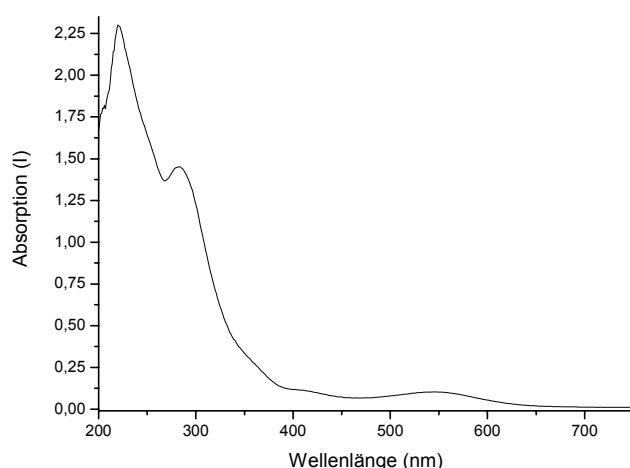
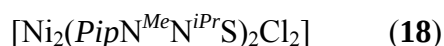


Abb. IV-10: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**18**).

Das Elektronenspektrum von **18** in MeCN zeigt vier Absorptionsbanden mit Maxima bei 546 nm ($\epsilon = 400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 418 nm ($\epsilon = 500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 282 nm ($\epsilon = 5400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), sowie eine starke CT-Bande bei 220 nm ($\epsilon = 8600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die beiden Banden unterhalb von 600 nm können als *d-d*-Übergänge identifiziert werden.

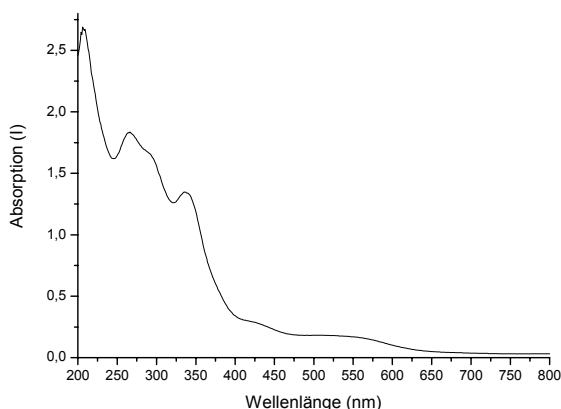


Abb. IV-11: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ni}_2(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_2\text{Cl}_2]$ (**19**).

Das Elektronenspektrum von **19** in MeCN zeigt für einen quadratisch-planaren Nickelkomplex charakteristische Übergänge mit Maxima bei 527 nm ($\epsilon = 797 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 424 nm ($\epsilon = 1286 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 335 nm ($\epsilon = 4800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 293 nm ($\epsilon = 5870 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 266 nm ($\epsilon = 6539 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 207 nm ($\epsilon = 9530 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Während die kurzwelligen Banden als CT-Übergänge identifiziert werden können, sind die beiden Banden bei 527 und 424 nm als *d-d*-Übergänge zu charakterisieren.

IV.3.2.2 IR-Spektroskopie

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **15-19** sind aufgrund der großen Anzahl an Atomen erwartungsgemäß sehr kompliziert aufgebaut. Im Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} treten bei der Verbindung **15** charakteristischerweise Banden bei 3198 bzw. 3178 cm^{-1} auf. Dabei handelt es sich vermutlich um $\nu_s/\nu_{as}(\text{NH})$ -Schwingungen an der unsubstituierten sekundären Aminodonorfunktion. Weiterhin kann man für Verbindung **15** und **16** noch $\nu_s(\text{CH})$ -Schwingungen erkennen, die vom ladungskompensierenden BPh_4^- -Anion stammen. Unterhalb von 3000 cm^{-1} treten verschiedene $\nu_s/\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungsmodi auf, die sich im Einzelnen nicht eindeutig zuordnen lassen. Die Verbindungen **16 - 18** weisen bei $2830 - 2770\text{ cm}^{-1}$ charakteristische $\nu_s(\text{N-CH}_3)$ -Schwingungen auf, die von der terminalen N-CH_3 -Funktion in diesen Verbindungen herrühren. Dieser Schwingungsmodus kann bei Verbindung **15** und **19** aufgrund des Aufbaus des (N_2S) -Liganden nicht detektiert werden.

Im Bereich von 1600 bis 1500 cm^{-1} treten verschieden $\nu_s/\nu_{as}(\text{C=O})$ - und $\nu_s(\text{C=C})$ -Schwingungen auf. Für das koordinierenden Acetylacetonatanion erkennt man bei 1588 und 1520 cm^{-1} zwei starke Banden, die die Spektren von **15** und **16** dominieren. Diese Banden können eindeutig den $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{CC})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Bei Verbindung **17** erkennt man zwei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden im Spektrum. Diese beiden Banden können den koordinierenden Acetatanionen zugeordnet werden. Die Bande bei 1556 cm^{-1} repräsentiert die $\nu_{as}(\text{CO})$ -Schwingung, die Bande bei 1444 cm^{-1} kann der $\nu_s(\text{CO})$ -Schwingung zugeordnet werden. Im Bereich von 1490 bis 1400 cm^{-1} sind im Spektrum von allen Verbindungen verschiedene Modi der ν_{as} - und $\delta(\text{CH}_x)$ -Schwingungen zu erkennen. Eine Zuordnung ist aber in diesem Bereich und dem Bereich der $\nu(\text{C-N})$ -Schwingungen ($1220 - 1020\text{ cm}^{-1}$) nicht möglich. Erwartungsgemäß zeigen die Verbindungen **15** und **16** beide identische Schwingungen bei 750 bis 700 cm^{-1} . Diese beiden Banden (730 und 704 cm^{-1}) sind charakteristische intensive $\nu_{as}(\text{B-C}_{\text{arom.}})$ -Schwingungen für das ladungskompensierende BPh_4^- -Anion.

IV.4 EXAFS-Untersuchungen der Komplexe 16 und 17 in kristalliner und gelöster Form

Während mittels der Röntgenstrukturanalyse nur einkristalline Proben charakterisiert werden können, lassen sich durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS) und insbesondere die EXAFS-Spektroskopie (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) auch amorphe und gelöste Proben strukturell untersuchen.¹⁵³ Daher ist es möglich, unter bestimmten Voraussetzungen durch diese komplementäre Methode strukturelle Unterschiede der Struktur in Lösung und im kristallinen Zustand zu bestimmen.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie beruht auf der elementspezifischen Anregung des so genannten Absorberatoms durch intensive Röntgenstrahlung, die üblicherweise als Synchrotronstrahlung erzeugt wird. Zunächst führt die zugeführte Röntgenstrahlung zur Anregung eines kernnahen Elektrons in höhere Schalen, wobei messbar Röntgenstrahlung absorbiert wird. Wenn die Energie der Röntgenstrahlung erhöht wird, wird das angeregte Elektron vom Absorberatom als Photoelektronwellen emittiert (Primärwelle). Diese Welle wechselwirkt mit den Elektronenhüllen benachbarter Atome und wird von diesen zurückgestreut (Sekundärwellen). Primärwelle und Sekundärwellen interferieren abhängig von der eingestrahlten Röntgenstrahlung konstruktiv oder destruktiv miteinander und führen so zu Veränderungen im Absorptionsverhalten. Die Veränderungen lassen sich im EXAFS-Spektrum messen. Aus dem sinoiden EXAFS-Spektrum lassen sich Informationen über die Art (Typ), die Anzahl (N) und den Abstand (R) der Rückstreuatome vom Absorberatom sowie die Auslenkung der einzelnen Atome aus ihrer Ruhelage ermitteln (Debye-Waller-Parameter A). Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie können so Strukturen im Nahordnungsbereich (bis ca. 5 Å) aufgeklärt werden, wobei das zentrale Absorberatom, in der Regel ein Metallatom ist. Da die Anregung elementspezifisch ist, sollte das Element möglichst nur einmal in der Verbindung vorhanden sein, da das Spektrum sonst eine Mittelung über alle Nahumgebungen der verschiedenen Atome enthält. Um bei der Messung die Eigenbewegung der einzelnen Atome in der Verbindung zu reduzieren, werden die Messungen üblicherweise bei tiefen Temperaturen (20 K) durchgeführt. Außerdem kann so das Risiko von Strahlenschäden an der Probe vermindert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_2(\text{acac})]^+$ (**16**) und

¹⁵³ H. Bertagnolli, T.S. Ertel, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 15.

$[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPrS}})_2(\text{OAc})_2]$ (17) EXAFS-spektroskopisch untersucht.^{154,155} Beide Verbindungen ähneln in Bezug auf die Schwefelverbrückung der beiden Nickelatome den [NiFe]-Hydrogenasen und können als strukturelle Modellkomplexe für diese angesehen werden.

Das Hauptaugenmerk bei der EXAFS-Untersuchung der beiden binuklearen Komplexe wurde auf die vergleichende Strukturanalyse unterschiedlicher Probenformen gelegt. Für die EXAFS-Untersuchungen standen neben kristallinen Proben auch gelöste Proben zur Verfügung. Für eine weitere Messung der kristallinen Proben wurden zu besserer Ausnutzung der Synchrotronstrahlung die Kristalle gemörsert, dies sollte durch die homogenere

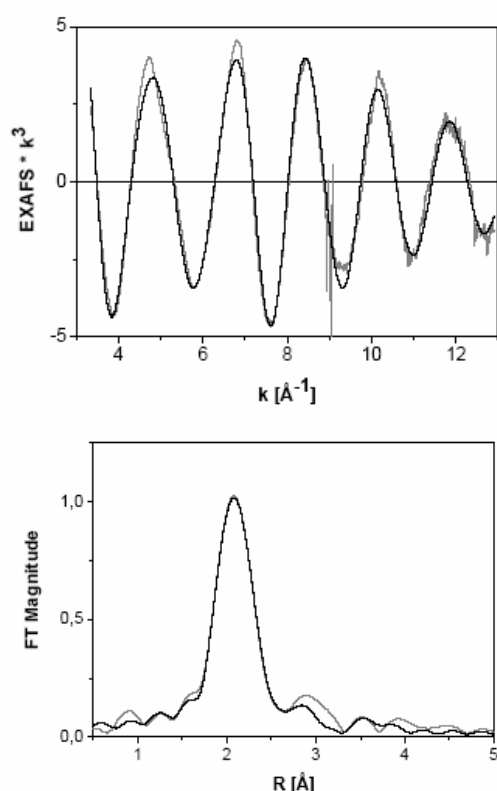


Abb. IV-12: oben: k^3 gewichtete Ni-K-Kante EXAFS-Spektren des Komplexes **16** in kristalliner Form (exp.: grau; theor.: schwarz), sowie unten: zugehörige Fourier-Transformation (exp.: grau; theor.: schwarz).

Verteilung der Probe zu einem besser aufgelösten Spektrum führen. Gleichzeitig kann bei dieser Messung beurteilt werden, ob es zu einer chemischen Reaktion aufgrund der vergrößerten Oberfläche kommt (chemische Schädigung). Während ganz allgemein die EXAFS-Spektren der kristallinen Proben eine direkte Korrelation mit den Kristalldaten gestatten, lassen sich im Vergleich bei den flüssigen Proben mögliche Umlagerungen im gelösten Zustand nachweisen. Außerdem dienten die Modellkomplexe als Testsysteme für Verfahren zur eindeutigen Bestimmung von Metall-Metall-Abständen in hydrogenase-ähnlichen Systemen. Da die Bestimmung der Nickel-Eisen-Abstände bei früheren Untersuchungen von Enzymproben nicht zu eindeutigen Ergebnissen führte, wurden neue

Auswertungsstrategien entwickelt, die sich an den Modellkomplexen testen und erfolgreich verifizieren ließen. Die Auswertung der EXAFS-Spektren für den unsymmetrisch koordinierten Komplex **16** zeigt für die drei Proben (gemörsertes Kristallpulver, kompakte

¹⁵⁴ Die Proben wurden am EMBL-EXAFS-Spektrometer D2 am HASYLAB, DESY (Hamburg), bei 20 K im Absorptions- und Fluoreszenzmodus vermessen. Die Datenaufbereitung wurde mittels EXPROG und dem System CHAOS zur Sicherung der Datenqualität durchgeführt. Zur Datenanpassung wurde das Programm Cerius² (EXCURV92) verwendet.

¹⁵⁵ B. Lippold, *Dissertation*, Duisburg, **2004**.

Kristalle und als Lösung) eine weitgehende Übereinstimmung mit der Kristallstruktur (vgl. Abschn. IV.3.1.2; Tab. IV-7). Die zugehörigen Spektren sind in Abb. IV-12 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Mörsern keine erkennbaren konformativen Veränderungen im Komplextyp $[\text{Ni}_2(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S})_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{acac}$) hervorruft.

Die Ergebnisse der kristallinen Proben passt gut mit den Werten der Röntgenstrukturanalyse überein. Die EXAFS-Anpassung für die kristallinen Proben zeigen, dass durch das Mörsern keine Veränderung der Konformation aufgetreten ist. Dass bei der Probe mit unbehandelten Kristallen ein zu großer Ni-Ni- (3.241 Å) und Ni-S-Abstand (2.561 Å) ermittelt wird, kann mit einem vereinfachten Auswertemodellen und Störungen im EXAFS-Spektrum der kristallinen Probe erklärt werden (vgl. Abb. IV-12).

Für die in MeCN aufgenommene Probe von **16** lassen sich keine Unterschiede zu der kristallinen Form feststellen, und die berechneten Abstände unterscheiden sich kaum. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex in Lösung stabil ist und keine Umlagerung erfolgt. Für die EXAFS-Anpassung in Lösung resultiert jedoch eine Verkürzung des Ni-Ni-Abstandes auf 3,167 Å (vgl. Tab. IV-7) und der längere der beiden Ni-S-Abstände (2.453 Å) erreicht kleinere Werte als in der Röntgenkristallstrukturanalyse. (Dies kann mit dem Fehlen von Packungseffekten erklärt werden, die im Gegensatz zum Kristall in Lösung nicht auftreten). Auch bei dieser Probe wurden zur schnellen Identifizierung der Abstände in der Probe auf multi-scattering-Anpassung verzichtet. Dieses vereinfachte Modell führt unter diesen Bedingungen zu einer befriedigenden Abstandsanpassung.

Tab. IV-7: Gegenüberstellende Abstandsbetrachtung der näheren Nickelumgebung für Verbindung **16**.

	Ni···Ni	Ni-S	Ni-N	Ni-O
Röntgenstrukturanalyse	3.207(1)	2.142(1) 2.522(1)	2.040(3)	2.016(2)
EXAFS (kompakte Kristalle)	3.241	2.157 2.561	2.008	2.008
(gemörserte Kristalle)	3.194	2.147 2.493	2.014	2.014
(gelöst in MeCN)	3.167	2.155 2.453	2.014	2.014

Für Verbindung **16** konnte mit den neuen speziellen Verfahren zur Bestimmungen von Metall-Metall-Abständen der Nickel-Nickel-Abstand bestimmt werden. Der resultierende Abstand von 3.3 Å stimmt näherungsweise mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse überein.

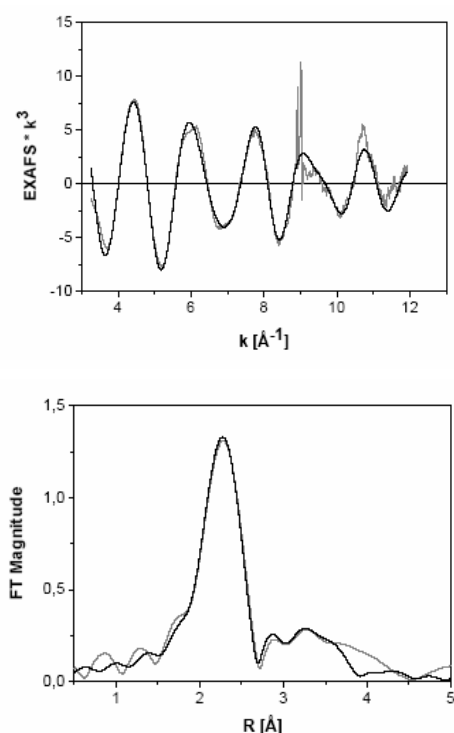


Abb. IV-13: oben: k^3 gewichtete Ni-K-Kante EXAFS-Spektren des Komplexes **17** in kristalliner Form (exp.: grau; theor.: schwarz), sowie unten: Fourier-Transformierte des kristallinen Komplexes **17** (exp.: grau; theor.: schwarz).

Die Auswertung der EXAFS-Spektren unterschiedlicher Feststoffproben von **17** (gemörstertes Kristallpulver, kompakte Kristalle) weist keine deutliche Abweichung gegenüber dem Ergebnis der Einkristall-röntgenstrukturanalyse auf (vgl. Tab IV-8). Allerdings sind die Abstände der ersten Sauerstoff- und Stickstoffschalen für die unterschiedlichen Proben um bis zu 0.15 Å verschoben. Da die Abstände in der Röntgenstruktur für sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff ebenfalls um 0.08 Å bzw. 0.12 Å differieren, lässt sich dieser Effekt mit dem Aufbau der Verbindung erklären. Für die Auswertung der EXAFS-Spektren werden Rückstreuatome mit ähnlichen Abständen zu einer Abstandsschale zusammengefasst. So dass die verschiedenen N- und O- Abstände

gemittelt wurden. Hinzu kommt ein eingeschränkter Datenbereich (kompakte Kristalle: 11.8 Å⁻¹; gemörserte Kristalle: 12.8 Å⁻¹) bei der Auswertung. Der zuvor besprochene Effekt zeigt sich in einem deutlich erhöhten Debye-Waller-Parameter der verlängerten Sauerstoff-Absorber-Abstände für die kompakte Kristallprobe. Trotz der auswertungsbedingten Probleme zeigt sich, dass durch das Mörsern der Kristalle keine Konformationsänderung für den Verbindungstyp [Ni₂(N₂^RS)₂(X)₂] (X = OAc) beobachtet werden kann. EXAFS-Spektrum und zugehörige Fourier-Transformierte (exp. und theor.) für **17** im kristallinen Zustand sind in Abb. IV-13 dargestellt.

Tab. IV-8: Gegenüberstellende Abstandsbetrachtung der näheren Nickelumgebung für Verbindung **17**.

	Ni···Ni	Ni-S	Ni-N	Ni-O
Röntgenstrukturanalyse	3.335(1)	2.381(5)	2.117(14) 2.177(13)	2.091(12) 2.234(11)
EXAFS (kompakte Kristalle)	3.339	2.367	2.110	2.312
(gemörserte Kristalle)	3.359	2.369	2.049	2.155

Wie Verbindung **16** eignet sich auch **17** für die Verifizierung der Verfahren zur Metall-Metall-Abstandsermittlung. Durch diese Verfahren konnte der Nickel-Nickel-Abstand

eindeutig bestimmt werden, und der resultierende Wert weist eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse auf.

V. Polynukleare Kupferkomplexe

V.1 Verwendung von N/S-Chelatliganden zum Aufbau von polynuklearen Komplexen

Nachdem bereits in Kapitel IV die Synthese und Charakterisierung von multifunktionellen heteroleptischen Ni(II)-Verbindungen diskutiert wurde, stehen im Folgenden Kupfer-Komplexe mit multifunktionellen Chelatliganden im Mittelpunkt der Betrachtung.

Mit Hilfe des mehrzähligen ($N_2^R S$)-Ligandentyps gelang es, strukturelle Modellkomplexe des Cu_A -Zentrums der Cytochrom-c-Oxidase darzustellen.¹³² Im Cu_A -Zentrum sind die Kupferatome von zwei S-, zwei terminalen N-Donorfunktionen sowie zwei schwächer koordinierenden Liganden S(Met) und O(Glu) umgeben. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen konnte für die EXAFS-Ergebnisse und Proteinstrukturen mit 2.45 Å bestimmt werden (vgl. Kap. I).⁵⁸

Die zurzeit besten Modellkomplexe für das Cu_A -Zentrum enthalten ein dinukleares gemischt-valentes Kupferzentrum, das von multifunktionellen Chelatliganden mit N- und S-Donorfunktionen umgeben ist. Diese Komplexe verhalten sich bei EPR-Untersuchungen in Bezug auf ihre Hyperfeinaufspaltung sehr ähnlich dem Cu_A -Zentrum. Neben dem nicht äquivalenten Donorsatz unterscheidet sich dieser Komplex jedoch von dem im natürlichen Enzym durch einen intramolekularen Cu-Cu-Abstand von >2.9 Å.¹³²

Trotzdem liegt ein Vorteil von multifunktionellen N/S-Chelatliganden gegenüber monofunktionellen Liganden in ihrer höheren Redoxstabilität. Bei Versuchen zur Darstellung von Cu(II)-Thiolatkomplexen kommt es in der Regel zu einer spontanen Reduktion der Cu(II)-Ionen durch die Oxidation von Thiolatliganden zu Disulfid (vgl. Abb. V-1).

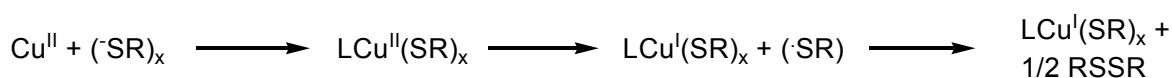


Abb.V-1: Reaktion von Cu^{II} -Verbindungen mit Thiolaten.

Daher ist die Herstellung solcher Komplexe immer noch eine Herausforderung. Diese Redoxlabilität kann aber mit geeigneter Ligandenwahl unterdrückt werden. Dieser Ansatz wurde bereits bei der Darstellung synthetischer Analoga für die „blauen“ Kupferproteine, deren einkernige Cu(II)-Zentren durch eine Thiolat- und zwei Stickstoff-Donorfunktionen koordiniert werden, erfolgreich angewendet. So gelang nicht nur die Synthese von Cu(II) und Cu(III)-Komplexen unter Verwendung von ($N_2^R S_2$)-Liganden,¹⁵⁶ sondern es ergeben sich

¹⁵⁶ J. Hanss, H.-J. Krüger, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2989.

auch Ansätze, höherkernige ($\Sigma\text{Cu} > 3$) gemischtvalente Cu(II)/Cu(I)-Komplexe auf diesem Weg zu generieren.

Ausgehend von geeigneten N/S-Chelatliganden (Weg **A**) oder stabilen $[\text{M}^{n+}(\text{N}_2^R\text{S}_2^R)]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}; n = 2$) (Weg **B**) können auf unterschiedlichen Reaktionspfaden höherkernige Metallverbindungen dargestellt werden. Bei Weg **A** werden „maßgeschneiderte“ Chelatliganden benutzt, die mit Kupfersalzen umgesetzt werden (s. Abb. V-2).^{157,158}

Weg **A** nutzt die Fähigkeit der Kupferatome aus, in verschiedenen Koordinationsformen zu binden. Die Umsetzung von CuI mit Alkalimetallsalzen des Thiols $p\text{N}_2^R\text{S}_2^H\text{H}_2$ führt zu einer tetranuklearen Verbindung. Dieser Cu(I)-Komplex weist unterschiedliche Koordinationszahlen (KZ: 2/4) für die gebundenen Kupferatome auf.¹⁵⁸ Zwei von ihnen sind verzerrt defekt-oktaedrisch von vier Donorfunktionen des chelatisierenden $p\text{N}_2^R\text{S}_2^H$ -Liganden koordiniert. Die beiden anderen Cu-Atome werden von den Thiolatfunktionen linear verbrückt. Der kurze Cu-Cu-Abstand liegt bei 2.68 Å, und eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung kann nicht ausgeschlossen werden.

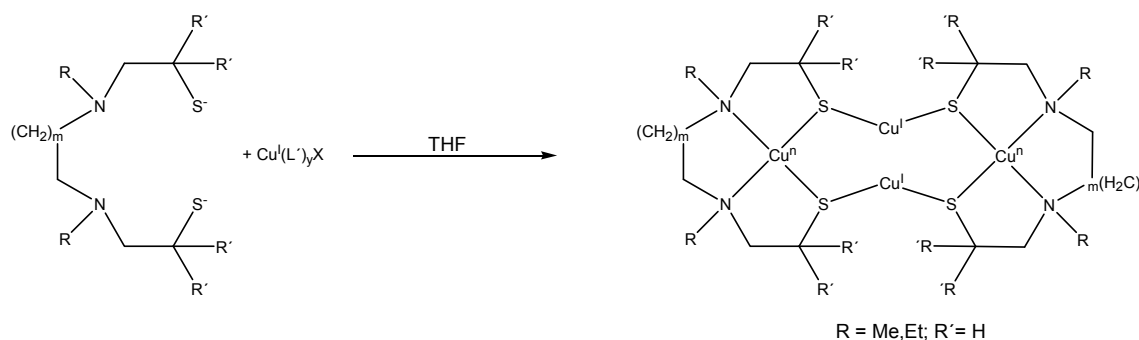


Abb. V-2: (Weg **A**) Synthese von polynuklearen Kupferkomplexen unter Verwendung von $(\text{N}_2^R\text{S}_2^H)$ -Liganden.

Weg **B** beschreibt einen alternativen Syntheseweg, bei dem meist neutrale „stabile“ Metalloliganden $[\text{M}^{n+}(\text{N}_2^R\text{S}_2)]$ verwendet werden, die unterschiedliche Zentralionen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}; n = 2$) enthalten können. Einkernigen Komplexe mit Metallionen, die eine d^8 -Elektronenkonfiguration aufweisen, werden in der Regel verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Diese Komplexe eignen sich zur Darstellung polynuklearer homo- und heterometallischer Komplexe, indem die zur Koordination weiterer Metalle befähigten S-Donorfunktionen der stabilen Komplexe als Metalloliganden koordinieren. Ein Umsatz dieser Metalloliganden mit geeigneten Metallsalzen führt in der Regel nicht zu Metallionen-Austausch, sondern zur Verdrängung von weniger stark gebundenen neutraler Liganden (s. Abb. V-3). Diese höher-

¹⁵⁷ R.T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M.N. Potenza, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5203.

¹⁵⁸ J. Schneider, M. Köckerling, R. Kopitzky, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 9, 1727.

V. Polynukleare Kupferkomplexe

kernigen Komplexe spielen bei der Modellierung von aktiven Zentren eine große Rolle. In früheren Arbeiten beschränkte sich der Aufbau von geeigneten Verbindungen nur auf die Darstellung niedernuklearer Komplexe ($\Sigma M \leq 3$) zur Modellierung des aktiven Cu_A -Zentrums.¹⁵⁹ Bei der Untersuchung des Reaktionssystems verwendete TOLMAN als stabilen Metallkomplex eine einkernige $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{daco})]$ -Verbindung, an der zwei $\text{Cu}(\text{I})$ -Spezies linear gebunden wurden. Durch UV/Vis-Untersuchungen konnte der Endpunkt der Reaktion bei einem $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ -Verhältnis von 1 : 2 festgestellt werden. In weiteren Arbeiten wurden $[\text{Ni}(\text{N}_2^R\text{S}_2)]$ -Verbindungen als Ausgangsprodukte verwendet, um heteronukleare Komplexe mit verschiedenen d^8 , d^9 und d^{10} -Metallionen als Brückenkopfatome zu synthetisieren.^{160,161}

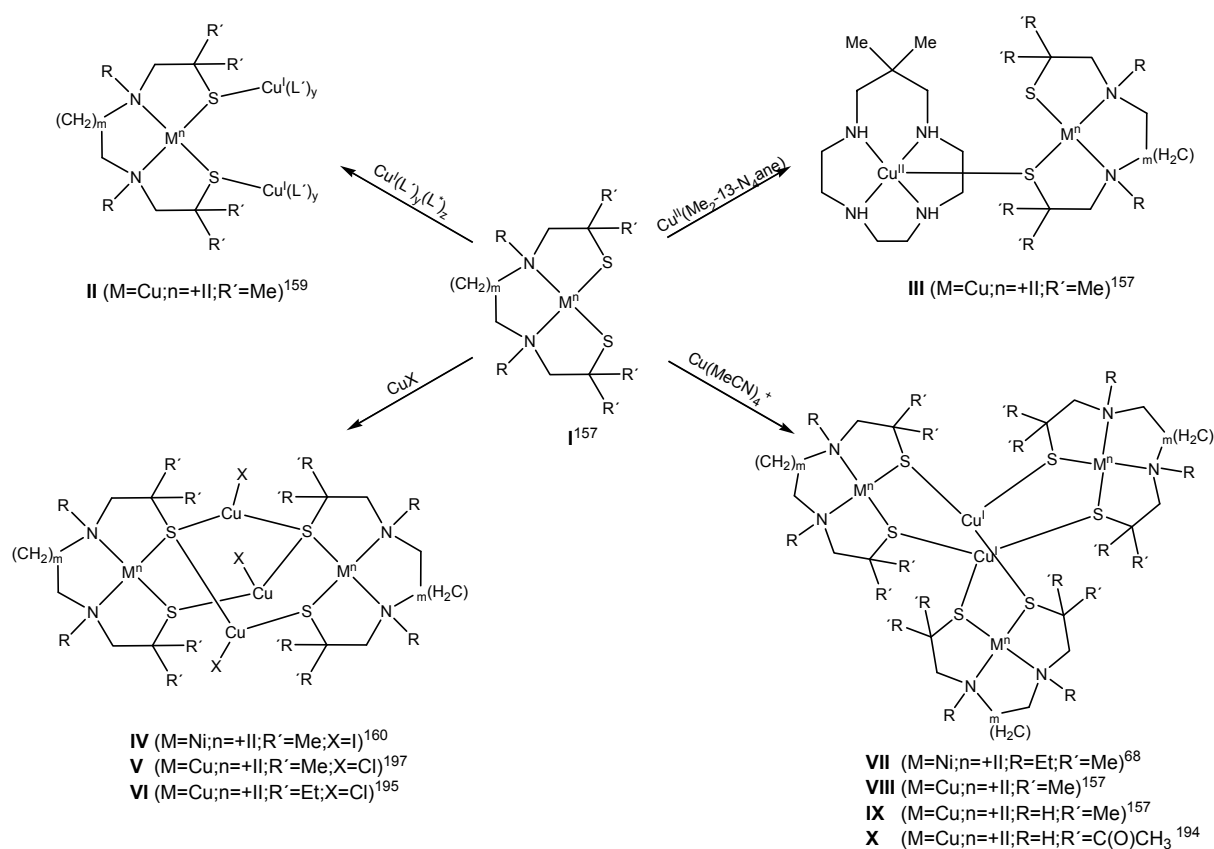


Abb. V-3: (Weg **B**) Darstellung hetero- und homonukleare Komplexe mit multifunktionellen N,S-Chelatligande.

Streng genommen muss der tetranukleare Kupfer(I)-Komplex aus Weg **A** in diesen Reaktionspfad eingeordnet werden. Hypothetisch bildet sich zuerst ein mononuklearer $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pN}_2^R\text{S}_2^{\text{H}})$ -Komplex, der dann in einem folgenden Reaktionsschritt zwei weitere $\text{Cu}(\text{I})$ -Atome linear verbrückend koordiniert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung von

¹⁵⁹ R.P. Houser, W.B. Tolman, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1632.

¹⁶⁰ S. Fox, H.J. Schugar, *Acta Cryst. Sec.C*, **1996**, C52, 2731.

¹⁶¹ A.J. Amoroso, S.S.M. Chung, D.J.E. Spencer, J.P. Danks, M.W. Glenny, A.J. Blake, P.A. Cooke, C. Wilson, M. Schröder, *Chem. Comm.*, **2003**, 2020.

(N₂^RS₂)-Liganden zur Herstellung von höherkernigen Komplexe mit N/S-enthaltenden Donorfunktionen eine reizvolle Herausforderung ist.

Eine weitere Möglichkeit, höherkernige Kupferkomplexe zu erhalten, bieten unsymmetrische Chelatliganden vom Typ (N₂^RS). Mit diesen Liganden sollte es bei geeignetem Bisswinkel möglich sein, dinukleare und auch höherkernige Verbindungen darzustellen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Stabilisierung von Komplexen mit drei Donorfunktionen in einem multifunktionellen Chelatliganden. Bei einem Metall/Ligandenverhältnis von 1 : 1 kommt es zur unvollständigen koordinativen Sättigung des Metallions. Bei Anwesenheit von koordinierenden Lösungsmitteln wird die Ligandensphäre von diesen aufgefüllt. Bei einem höheren Ligandenverhältnis als eins kann es bei Metallen, die eine hohe Koordinationszahl bevorzugen, zu einer vollständigen (oktaedrischen) Umgebung der Metallionen kommen.¹⁶² Diese Tendenz lässt sich durch sperrige Substituenten in der Nähe der Donorfunktionen wirksam unterbinden.¹⁶³

Bei der Koordination an Cu-Ionen tritt sehr häufig eine vierfache Koordination auf. Koordiniert ein dreifachfunktioneller Chelatligand an ein Cu-Ion, so muss eine unbesetzte Koordinationsstelle von einer anderen Donorfunktion besetzt werden. Die Absättigung dieser Koordinationsstelle kann durch Dimerisierung oder durch Anlagerung eines monofunktionellen Liganden erfolgen. Bei Ni(N₂^RS^{Me})-Komplexen konnte diese Tendenz erfolgreich zur Synthese von einkernigen Komplexen mit verschiedenen Liganden (z. B.: Cl⁻, CN⁻, CO) angewendet werden.¹⁶⁴ Die Richtung dieser Reaktion lässt sich durch An- oder Abwesenheit von zusätzlichen Donor-Liganden steuern. Durch Abwesenheit weiterer Donor-Liganden verbinden sich diese ungesättigten Einheiten zu einem polynuklearen Komplex. Mit dieser Strategie konnte TOLMAN *et al.* zwei gemischtvalente dinukleare Kupferkomplexe synthetisieren, die strukturelle Modelle für das Cu_A-Zentrum darstellen.^{132,165} Die gemischtvalente Oxidationsstufe (+ 1.5) der Cu-Ionen wurde durch Ligandenüberschuß erreicht. Das eingesetzte Thiolat fungiert in diesen Reaktionen zum einen als Ligand und zum anderen als Reduktionsmittel für die Cu(II)-Ionen. Die Reaktion ist in Abb. V-4 schematisch dargestellt.

¹⁶² U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3285.

¹⁶³ S. Trofimenko, J.C. Calabrese, J.S. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1507.

¹⁶⁴ C.A. Grapperhaus, J.A. Bellefeuille, J.H. Reibenspies, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3698.

¹⁶⁵ R.P. Houser, V.G. Young Jr., W.B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2101.

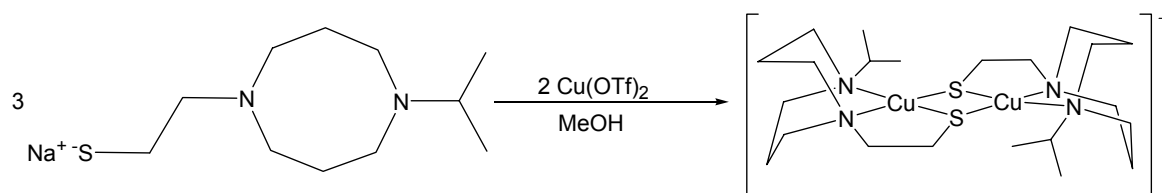


Abb. V-4: Synthesestrategie von TOLMAN zur Darstellung zweikerniger gemischtvalenter Kupferkomplexe.

Seltener ist eine dreifache Koordination der Cu-Ionen: Bei Abwesenheit von weiteren Donorfunktionen kann es zu einem höherkernigen Zusammenschluss der ungesättigten Einheiten kommen. Bei dieser Reaktion bildet sich als zentrale Einheit ein vierkerniges Cu-Butterfly-Gerüst aus.¹⁶⁶ Jedes Cu(I)-Ion ist von zwei μ -Schwefel- und einem terminalen Stickstoffatom koordiniert.

In dieser Arbeit werden neue multifunktionelle Chelatliganden, vom Typ der $(N_2^R S)$ -Liganden verwendet, um das Komplexierungsverhalten und insbesondere deren Einfluss auf die interatomaren Cu-Abstände in den dargestellten Komplexen zu untersuchen.

V.1.1. Homoatomare d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen der einwertigen Münzmetalle in clusterähnlichen Verbindungen

Schon Mitte des letzten Jahrhunderts gab es Hinweise darauf, dass bei Verbindungen mit einwertigen Elementen der 11. Gruppe kurze M^+-M^+ -Abstände vorliegen können. So berichteten 1950 BYSTRÖM und EVERS in ihrer Arbeit über Ag_2PbO_2 und $Ag_5Pb_2O_6$ über kurze Ag^+-Ag^+ -Abstände und diskutierten eine "kovalente" Bindung.¹⁶⁷ In den 60'er Jahren stellten BARCLAY und HOSKINS markante Unterschiede im kristallchemischen Verhalten von Kalium und Silber innerhalb der Kationenteilstruktur von $KAgCO_3$ fest und schlossen die Möglichkeit einer Bindung zwischen den d^{10} -konfigurierten Ag^+ -Ionen nicht aus.¹⁶⁸ Parallel zu der aufgezeichneten Entwicklung in der Festkörperchemie wurden entsprechende Befunde auch in der Koordinationschemie bekannt. Das augenfälligste Ergebnis ist sicherlich die Synthese und Strukturbestimmung von $[Pt(PPh_3)_2]_2$.¹⁶⁹ In dieser Verbindung liegt im Kristall ein kurzer Pt(0)-Pt(0)-Abstand vor. Da überbrückende Liganden fehlen, muss eine Metall-Metall-Bindung vorhanden sein. Diese zunächst als Ausnahmefälle bewerteten

¹⁶⁶ A.F. Stange, K.W. Klinkhammer, W. Kaim, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4087.

¹⁶⁷ A. Byström, L. Evers, *Acta Chem. Scand.*, **1950**, 4, 613.

¹⁶⁸ G.A. Barclay, B.F. Hoskins *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2807.

¹⁶⁹ D.M. Blake, C.J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5359.

Beobachtungen wurden erstmals in den 80' er Jahren von JANSEN systematisch untersucht und diskutiert.¹⁷⁰

In der Zwischenzeit liegen in der Literatur Strukturdaten und die dazu gehörigen spektroskopischen Daten von hunderten Verbindungen vor. PYYKKÖ untersuchte mittels theoretischer Berechnungen die Stärke der *metallophilie*¹⁷¹ Wechselwirkung von d^{10} - d^{10} Münzmetallen.¹⁷² Am bekanntesten ist der von Schmidbauer eingeführte Begriff der *Aurophilie*.¹⁷³ Er beschreibt die starke Neigung von linear gebundenen Gold(I)-Verbindungen zur Bildung von dimeren, oligomeren oder polymeren Goldverbindungen mit Gold-Gold-Kontakt. Der Au-Au-Abstand liegt für diese Verbindungen in einem Bereich zwischen 2.69 - 3.35 Å, und die Energie für diese Wechselwirkung liegt mit 20 – 50 kJ/mol im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen.^{172,174,175,176} Für das Zustandekommen dieser Wechselwirkung von vollbesetzten d^{10} -Orbitalschalen wird eine Hybridisierung der d -Orbitale mit den nächsten leeren s - und p -Orbitalen angenommen. Dies bedeutet, dass die Elemente (Cu^+ , Ag^+ und Au^+) mit ihrer d^{10} -Konfiguration (vollbesetzte d -Schale) in dieser Konfiguration keine Bindung untereinander ausbilden können. Durch Mischung von s - und p -Orbitalen mit dem vollbesetzten d -Orbitalen resultiert eine $d^9s^x p^{1-x}$ -Konfiguration, die eine Bindung erlaubt. Gold bildet bei dieser Betrachtung eine Ausnahme, da hier noch ein relativistischer Effekt für Schweratome beachtet werden muss. Bei den leichteren Gruppenhomologen (Cu, Ag) ist der Energiegewinn bei einer d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung aufgrund des Fehlens des relativistischen Effekts niedriger. Allerdings kann dieses Phänomen durch den geringen Energiegewinn nicht vernachlässigt werden, denn die Energiewerte liegen in Bereichen von normalen van-der-Waals-Wechselwirkungen.¹⁷² Das Vorliegen von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung für Kupfer wird bei einem Cu-Cu-Abstand von < 2.9 Å und für Silber bei einem Ag-Ag-Abstand von < 3.4 Å angenommen. Eine erste direkte Beobachtung von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung gelang bei der Auswertung der Ladungsdichteverteilung von Cu_2O .^{177,178} Auch kann man die Wechselwirkung zwischen den Metallionen mit spektroskopische Methoden (Raman) sehr einfach messen.¹⁷⁹

¹⁷⁰ M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1136.

¹⁷¹ P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 218, 133.

¹⁷² P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597.

¹⁷³ H. Schmidbauer, *Gold Bull.*, **1990**, 23, 11.

¹⁷⁴ H. Schmidbauer, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 439.

¹⁷⁵ M. Bardaji, A. Laguna, *J. Chem. Educ.*, **1999**, 76, 201.

¹⁷⁶ H. Schmidbauer, *Gold Bull.*, **2000**, 33, 3.

¹⁷⁷ J.M. Zuo, M. Kim, M. Okeeffe, J.C.H. Spence, *Nature*, **1999**, 401, 49.

¹⁷⁸ J.M. Zuo, M. Kim, M. Okeeffe, J.C.H. Spence, *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3947.

¹⁷⁹ P.D. Harvey, M. Drouin, T. Zhang, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4998.

V.2. Synthese von vierkernigen Kupfer-(I)-Komplexen mit multifunktionellen Liganden des (N₂S)-Typs

Die Umsetzung äquimolarer Mengen der neu dargestellten trifunktionellen Liganden mit Cu(*acac*)₂ führt zu den tetranuklearen Kupferkomplexen **20** bis **23** und mit AgClO₄ zu einem Silberkomplex **24** (vgl. Abb. V-12). Bei diesen Reaktionsbedingungen sollten die Kupfer-Ionen aufgrund der Redoxstabilität des Liganden in der Oxidationsstufe +II komplexiert werden. Durch die intrinsische Neigung der Cu(II)-Ionen, die Thiolatfunktionen zu Disulfid zu oxidieren, kommt es bei diesen Reaktionen zu einer spontanen Reduktion von Cu(II) zu Cu(I), bei der die Hälfte des Liganden zu Disulfid oxidiert wird. Derartige tetranukleare Cu(I)-Komplexe mit einer einheitlichen Koordination von zwei verbrückenden Schwefel- und einem terminalen Stickstoffatom wurden bisher nur einmal in der Literatur beschrieben.¹⁶⁶ Dabei wurde der Ligand in MeCN gelöst und das zu komplexierende Cu(I)-Ion mittels Elektrolyse erzeugt. Der gleiche Komplexotyp ist durch Umsetzung von Cu(I)-Salzen über eine Salzmetathesereaktion mit dem Natriumsalz der jeweiligen Liganden darstellbar. Zu Vergleichszwecken wurde ein Ag-Komplex **24** synthetisiert und charakterisiert (vgl. Kap. V.2.1). Weitere Versuche in protischen Lösungsmittel führten zu einem neuartigen achtkernigen Cu(I)-Komplex, bei dem das entstehende Disulfid die Cu(II)- zu Cu(I)-Ionen reduziert. Da anschließend nicht mehr für alle Cu(I)-Ionen (*PipN^{Me}N^{iPr}S*)-Ligand zur Verfügung steht, werden die freien Koordinationsstellen durch zwei Chlorid-Ionen unter Bildung eines neutralen Komplexes **25** besetzt (s. Kap. V.1.3).

V.2.1 Ergebnisse der Röntgenkristallstruktur

V.2.1.1 Kristallstrukturanalyse der vierkernigen Komplexe des $[M_4(N_2^R S^{Me})_4]$ -Typs (**20**, **21**, **22**, **23** ($M = Cu$), **24** ($M = Ag$)).

Die Komplexe **20** bis **24** konnten erstmals im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisiert werden. Bei allen Verbindungen handelt es sich um elektroneutrale vierkernigen Komplexe, die in den Kristallen keine intermolekularen Wechselwirkungen zeigen. Kristalldaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen V-1 bis V-6 zusammengefasst. Die vierkernigen Verbindungen ähneln in ihrem Aufbau dem Schweratomgerüst (M_6S_8 -Käfig) homologer Metall(I)-Thiolate. Dieses Gerüst besitzt eine D_{2d} -Symmetrie, und alle äquatorialen Metallionen sind trigonal-planar von Schwefel umgeben.¹⁸⁰ Die beiden restlichen M(I)-Atome sind jeweils linear von zwei Schwefelatomen koordiniert. In den hier dargestellten Komplexen besetzen die Kupfer- und Silber-Atome die äquatorialen Positionen und sind von den unterschiedlichen Donorfunktionen leicht pyramidal verzerrt umgeben. Die Verzerrung kann durch die Auslenkung aus der Koordinationsebene (beste Ebene: S(1), S(1'), N(1)) dargestellt werden (0.204 Å (**20**), 0.175 Å (**21**), 0.237 Å (**22**), 0.245 Å (**23**), 0.164 Å (**24**)). Die koordinierenden Donorfunktionen im $M_4S_4N_4$ -Grundgerüst bilden einen verzerrten heteroatomaren S_4N_4 -Cuban. Das zentrale Stickstoff-Schwefel-Gerüst besteht einerseits aus einem regulären N_4 -Tetraeder mit N...N-Abständen von 5.8 Å. Andererseits bilden die

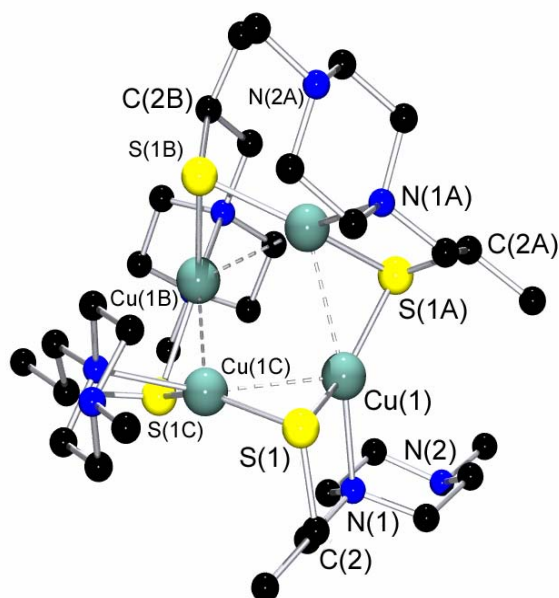


Abb. V-5: Kristallstruktur von $[Cu_4(PipN^{Me}N^{iPr}S)_4]$ (**20**) (ohne H-Atome).

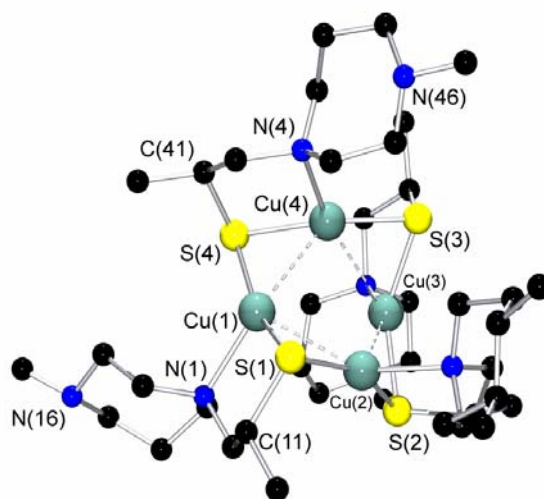


Abb. V-6: Kristallstruktur von $[Cu_4(hPipN^{Me}N^{iPr}S)_4]$ (**21**) (ohne H-Atome).

¹⁸⁰ G. Henkel, B. Krebs, P. Betz, H. Fietz, K. Saatkamp, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1373.

vier verbrückend bindenden μ -Schwefelatome einen gestauchten Tetraeder mit vier S...S-Abständen von 4.2 Å sowie zwei von 5.0 Å.

Die Metallatome liegen auf vier Seitenflächen, die von zwei N- und zwei S-Donorfunktionen aufgespannt werden (vgl. V-7). Sie sind aus dem Mittelpunkt der Flächen hin zu einer der beiden Stickstoffdonoratome ausgelenkt. Dieser Aufbau mit einem regulären N_4 -Tetraeder in einem $M_4S_4N_4$ -Grundgerüst wird bis jetzt nicht in der Literatur beschrieben. Alle Komplexe bilden für die Metallatome ein tetranukleares *Butterfly*-Grundgerüst aus. Diese Anordnung der Metall-Ionen wurde schon früher bei Cu(I)-Verbindungen mit multifunktionellen Chelatliganden beobachtet.^{10,166,180,181,182,183,184}

Diese Anordnung kann auch für nicht chelatisierende N/S-Liganden gefunden werden. In diesen Strukturen findet man ähnlich kurze Cu(I)-Cu(I)-Abstände, wie in den multifunktionellen Chelatkomplexen **20-23**, die in dieser Arbeit dargestellt wurden.¹⁸⁵ Die Verbindungen **20-24** weisen im kristallinen Zustand M-M-Abstände von im Mittel 2.69 Å für Kupfer und 2.93 Å für Silber auf. Diese Abstände liegen unterhalb der Grenzen von <2.9 Å für Kupfer und <3.4 Å für Silber, ab der mögliche Metall-Metall-Wechselwirkungen diskutiert werden.¹⁸⁶ Damit geben sie einen Hinweis auf attraktive d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen.

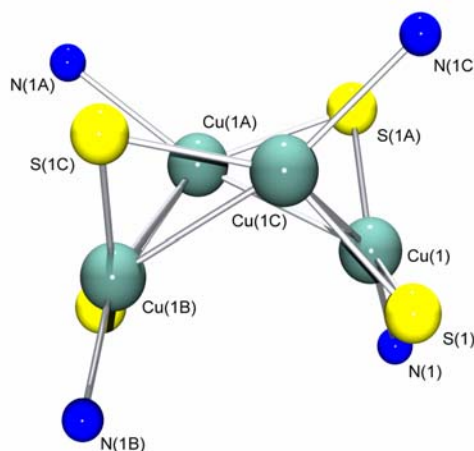


Abb.V-7: $Cu_4S_4N_4$ -Grundgerüst von **20**.

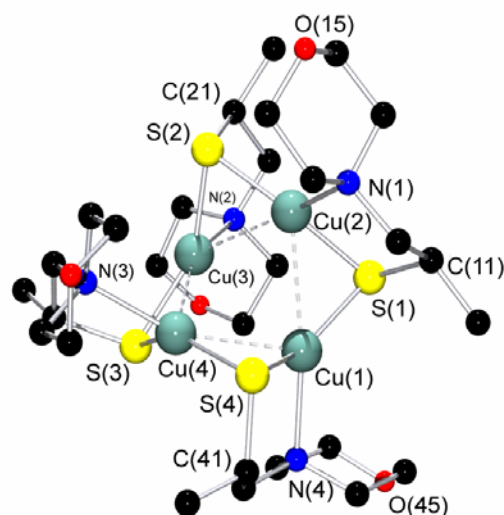


Abb. V-8: Kristallstruktur von $[Cu_4(MorphON^{iPr}S)_4]$ (**22**) (ohne H-Atome).

¹⁸¹ J.P. Fackler, C.A. López, R.J. Staples, S. Wang, R.E.P. Winpenney, R.P. Lattimer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, 146.

¹⁸² E.S. Raper, J.R. Creighton, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 237, 87.

¹⁸³ I.G. Dance, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1037.

¹⁸⁴ P.J. Blower, J.R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121.

¹⁸⁵ E.S. Raper, J.R. Creighton, W. Clegg, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 183, 179.

¹⁸⁶ J. Emsley, *The elements*, 2nd ed. Oxford University Press, New York, **1991**.

Die vier Zentralionen sind in allen Komplexen dreifach von zwei verbrückenden Thiolat-schwefel- und einem terminalen Stickstoffatom koordiniert.

Durch die Koordination der Donorfunktionen bildet sich für jeden Liganden ein heterocyclisches Ringsystem, bestehend aus einem fünfgliedrigen Chelatring, aus. Die Liganden enthalten weiterhin noch einen heterocyclischen Sechsring (**20**, **22**, **23** und **24**) oder einen Siebenring **21**. Der Chelatfünfring nimmt in den Verbindungen **20** bis **24** eine *envelope*-Konformation ein. Die N-, M-, S-Atome, sowie das dem koordinierenden Stickstoffatom benachbarte C-Atom bilden die basale Ebene (Abweichung von der besten Ebene: $< 0.127\text{\AA}$) mit dem C-Atom (benachbart zu dem S-Atom) in der Klappenposition. Der Abstand dieses C-Atoms zur Ebene des Fünfrings beträgt im Mittel $0.533\text{\AA}$. Bedingt durch die Molekülsymmetrie liegen alle Klappenpositionen auf der gleichen Seite des Fünfrings. Von den Liganden koordinieren nur zwei Donorfunktionen, obwohl drei mögliche Donorfunktionen im Liganden enthalten sind. Die dritte Donorfunktion im heterocyclischen Ringsystem kann durch die eingenommene Sesselkonformation nicht an das Metallgrundgerüst binden.

In den heterocyclischen Cu_4S_4 -Fragmenten beträgt der mittlere $\mu\text{S-Cu}$ -Abstand für alle dargestellten Verbindungen **20-23** im Mittel $2.218\text{\AA}$. Der gleiche S-Cu-Abstand unterscheidet sich von den in der Literatur bekannten vierkernigen N,S-chelatisierenden Kupferkomplexen in denen alternierende $\mu\text{S-Cu}$ -Bindungsabstände ($2.191(2)$ - $2.267(2)\text{\AA}$) beobachtet werden können.^{166,187} Der Bindungsabstand der N-Cu-Bindungen in den Verbindungen **20-23** liegen im Mittel bei $2.221(2)\text{\AA}$. Der N-Cu-Abstand ist gegenüber den in der Literatur veröffentlichten vierkernigen $\text{Cu(I)(N}_2\text{S)}$ -Komplexen ($\text{Cu}_4(\text{MEPA})_4$: $2.106(5)$; $\text{Cu}_4(\text{SC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2)_4$: $2.146(2)\text{\AA}$) um bis zu $0.15\text{\AA}$ verlängert. Diese Bindungsverlängerung konnte bis jetzt in der Literatur nicht beobachtet werden. Analoge Bindungsverhältnisse mit einer Bindungsverlängerung der Stickstoff-Metall-Bindung, werden auch in der Verbindung **24** beobachtet (Ag-N: $2.516(7)\text{\AA}$). Die Winkel der M-S-M-Brücken liegen mit 74.7° durch-

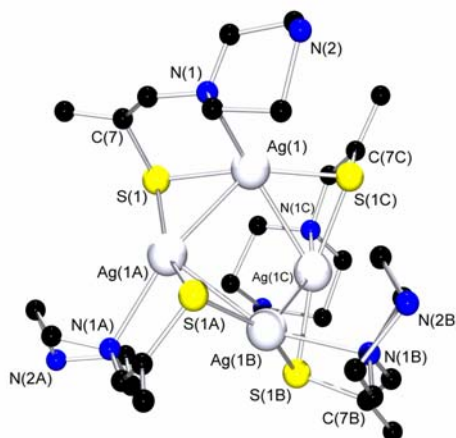


Abb. V-9: Kristallstruktur von **24**
(ohne H-Atome).

¹⁸⁷ D.M. Knotter, M.D. Janssen, D.M. Grove, W.J.J. Smeets, E. Horn, A.L. Spek, G. van Knoten, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4361.

V. Polynukleare Kupferkomplexe

schnittlich um 6.1° kleiner als die Winkel in $[\text{Au}_2\text{Ag}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_4]^{2-}$, das dasselbe Grundgerüst enthält.¹⁸⁰

Tab. V-1: Ausgewählte Kristalldaten der Komplexe **20-24**.

	20	21	22	23	24
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$P4_{21}/c$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P4_{21}/c$	$I4_1/c$
Z	2	8	4	2	4
Gitterkonstanten					
a	13.302(1)	25.117(5)	13.592(2)	13.447(3)	18.260(3)
b	13.302(1)	15.911(3)	17.053(2)	13.447(3)	18.260(3)
c	12.056(1)	24.424(5)	16.024(3)	11.095(3)	14.328(4)
β		106.09(1)	90.65(1)		
R1	0.0262	0.1108	0.0695	0.0705	0.0639
wR2	0.0605	0.2845	0.1612	0.1629	0.1975

Tab. V-2: Ausgewählte Strukturdaten von **20**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Cu(1)-N(1)	2.227(2)	N(1)-Cu(1)-S(1A)	90.67(5)
Cu(1)-S(1)	2.222(1)	Cu(1A)-Cu(1)-Cu(1C)	79.52(1)
Cu(1)-S(1A)	2.228(1)	C(2)-S(1)-Cu(1)	96.86(8)
Cu(1)-Cu(1A)	2.696(1)	Cu(1)-S(1)-Cu(1A)	74.60(2)
S(1)-C(2)	1.840(2)	S(1)-Cu(1)-N(1)	122.38(5)
		S(1)-Cu(1)-S(1A)	144.05(2)

Tab. V-3: Ausgewählte Strukturdaten von **21**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Cu(1)-N(1)	2.213(9)	N(1)-Cu(1)-S(1)	90.12(28)
Cu(2)-N(2)	2.202(10)	N(2)-Cu(2)-S(2)	91.30(25)
Cu(3)-N(3)	2.195(9)	N(3)-Cu(3)-S(3)	91.09(25)
Cu(4)-N(4)	2.200(9)	N(4)-Cu(4)-S(4)	90.10(30)
Cu(1)-S(1)	2.202(4)	Cu(4)-Cu(1)-Cu(2)	81.00(6)
Cu(1)-S(4)	2.200(3)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	83.26(6)
Cu(2)-S(1)	2.212(3)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	80.23(5)
Cu(2)-S(2)	2.205(3)	Cu(1)-Cu(4)-Cu(3)	84.77(5)
Cu(3)-S(2)	2.212(3)	C(11)-S(1)-Cu(1)	97.41(42)
Cu(3)-S(3)	2.230(3)	C(21)-S(2)-Cu(2)	98.11(36)
Cu(4)-S(3)	2.213(3)	C(31)-S(3)-Cu(3)	96.97(42)
Cu(4)-S(4)	2.233(4)	C(41)-S(4)-Cu(4)	97.26(46)
Cu(1)-Cu(2)	2.703(2)	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	75.51(10)
Cu(2)-Cu(3)	2.708(2)	Cu(2)-S(2)-Cu(3)	75.62(10)
Cu(3)-Cu(4)	2.685(2)	Cu(4)-S(3)-Cu(3)	74.37(10)
Cu(1)-Cu(4)	2.647(2)	Cu(1)-S(4)-Cu(4)	73.32(11)
S(1)-C(11)	1.827(2)	S(1)-Cu(1)-S(4)	156.19(13)
S(2)-C(21)	1.865(2)	S(1)-Cu(2)-S(2)	153.68(13)
S(3)-C(31)	1.815(2)	S(2)-Cu(3)-S(3)	142.77(14)
S(4)-C(41)	1.799(2)	S(3)-Cu(4)-S(4)	147.67(13)

Tab. V-4: Ausgewählte Strukturdaten von **22**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Cu(1)-N(4)	2.185(8)	N(4)-Cu(1)-S(4)	91.9(2)
Cu(2)-N(1)	2.216(8)	N(1)-Cu(2)-S(1)	91.2(2)
Cu(3)-N(2)	2.186(8)	N(2)-Cu(3)-S(2)	91.9(2)
Cu(4)-N(3)	2.226(9)	N(3)-Cu(4)-S(3)	89.1(2)
Cu(1)-S(1)	2.225(3)	Cu(4)-Cu(1)-Cu(2)	77.50(5)
Cu(1)-S(4)	2.222(3)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	78.73(5)
Cu(2)-S(1)	2.236(3)	Cu(4)-Cu(3)-Cu(2)	77.56(5)
Cu(2)-S(2)	2.215(3)	Cu(1)-Cu(4)-Cu(3)	79.48(5)
Cu(3)-S(2)	2.217(3)	C(11)-S(1)-Cu(2)	97.5(4)
Cu(3)-S(3)	2.222(3)	C(21)-S(2)-Cu(2)	97.6(3)
Cu(4)-S(3)	2.243(3)	C(31)-S(3)-Cu(3)	97.4(3)
Cu(4)-S(4)	2.221(3)	C(41)-S(4)-Cu(4)	96.9(3)
Cu(1)-Cu(2)	2.674(2)	Cu(1)-S(1)-Cu(2)	73.65(9)
Cu(2)-Cu(3)	2.724(2)	Cu(2)-S(2)-Cu(3)	75.84(9)
Cu(3)-Cu(4)	2.650(2)	Cu(4)-S(3)-Cu(3)	72.83(9)
Cu(4)-Cu(1)	2.505(2)	Cu(1)-S(4)-Cu(4)	74.33(9)
S(1)-C(11)	1.839(10)	S(1)-Cu(1)-S(4)	143.04(11)
S(2)-C(21)	1.859(10)	S(1)-Cu(2)-S(2)	140.25(10)
S(3)-C(31)	1.837(11)	S(2)-Cu(3)-S(3)	144.26(11)
S(4)-C(41)	1.844(9)	S(3)-Cu(4)-S(4)	142.77(11)

Tab. V-5: Ausgewählte Strukturdaten von **23**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Cu(1)-N(1)	2.256(10)	N(1)-Cu(1)-S(1)	90.85(30)
Cu(1)-S(1)	2.219(3)	Cu(1A)-Cu(1)-Cu(1C)	81.39(4)
Cu(1)-S(1A)	2.205(3)	C(7)-S(1)-Cu(1)	96.40(30)
Cu(1)-Cu(1A)	2.706(2)	Cu(1)-S(1)-Cu(1A)	75.40(10)
S(1)-C(7)	1.852(11)	S(1)-Cu(1)-S(1')	146.73(10)

Tab. V-6: Ausgewählte Strukturdaten von **24**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Ag(1)-N(1)	2.516(7)	N(1)-Ag(1)-S(1)	82.62(19)
Ag(1)-S(1)	2.419(2)	Ag(1A)-Ag(1)-Ag(1C)	84.65(1)
Ag(1)-S(1A)	2.422(2)	C(7)-S(1)-Ag(1)	98.69(32)
Ag(1)-Ag(1A)	2.930(1)	Ag(1)-S(1)-Ag(1A)	74.48(7)
S(1)-C(7)	1.868(10)	S(1)-Ag(1)-S(1A)	154.70(8)

V.2.2 Spektroskopische Untersuchung der Komplexe 20 bis 24.

V.2.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die tetranuklearen Cu(I)-Komplexe **20-23** unterscheiden sich nur unwesentlich in der Koordinationsumgebung um die Cu(I)-Atome. Die Kupferatome in den Komplexen sind leicht pyramidal verzerrt von jeweils zwei Schwefel- und einem Stickstoffatom umgeben. Die Cu(I)-Ionen besitzen eine d^{10} -Elektronenkonfiguration. Durch die gefüllte $3d$ -Orbitalschale sind keine d-d-Übergänge möglich. Alle Spektren für die Verbindungen **20-23** zeigen in MeCN im Bereich von 330 - 350 nm eine ausgeprägte CT-Bande (s. Tab. V-7).

Tab. V-7: Ausgew. Schwingungsfrequenzen (UV/Vis) der Verbindungen **20-23**.

Verbindung:	Absorptionsbande: [nm]	Extinktionskoeffizient: ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
[Cu ₄ (PipN ^{Me} N ^{iPr} S) ₄] (20)	336	2323
[Cu ₄ (hPipN ^{Me} N ^{iPr} S) ₄] (21)	347	1904
[Cu ₄ (MorphON ^{iPr} S) ₄] (22)	342	3538
[Cu ₄ (MorphSN ^{iPr} S) ₄] (23)	340	1283
[Cu ₄ (MEPA) ₄] ¹⁰	320 _{MeOH}	

V.2.2.2 IR-Spektroskopie

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **20-24** sind aufgrund der großen Anzahl an Atomen erwartungsgemäß sehr kompliziert. Im Bereich von 3000 bis 2820 cm⁻¹ treten verschiedene $\nu_s/\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungsmodi auf, die sich im Einzelnen nicht sicher zuordnen lassen. Allerdings fallen im Vergleich zu den freien Liganden die größten Wellenzahldifferenzen gegenüber den tetranuklearen Komplexen auf. Die Verbindungen **20**, **21** sowie **24** zeigen charakteristische $\nu_s(\text{N-CH}_3)$ -Schwingungen bei 2790 cm⁻¹.

Im Bereich von 1460 - 1415 cm⁻¹ sind in allen Spektren verschiedene $\delta(\text{CH}_x)$ -Deformationsschwingungen und $\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungen zu erkennen. Eine Zuordnung ist für diesen Bereich und für die $\nu(\text{C-N})$ -Schwingungen bei 1360 - 1100 cm⁻¹ nicht möglich. Im Vergleich zu den freien Liganden fällt hier das Fehlen von mehreren Schwingungsmodi (um 1150 cm⁻¹) auf, die durch die Koordination der Metallatome an die Chelatliganden erklärt werden können. Unterhalb von 1000 cm⁻¹ kann im Bereich von 625 cm⁻¹ eine Schwingungsbande für die $\nu(\text{C-S})$ -Schwingung identifiziert werden.

V.2.2.3 Raman-Spektroskopie

An den Verbindungen **20** - **23** wurden Raman-Messungen durchzuführen. Im Gegensatz zu den mittleren Intensitäten der $\nu_s/\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungen in den IR-Spektren dominieren in den Raman-Spektren diese Schwingungsmodi unter 3000 cm^{-1} . Die Raman-Spektren unterscheiden sich in den Bandenlagen nur unwesentlich von den IR-Spektren, deshalb soll an dieser Stelle auf eine gesonderte Diskussion verzichtet werden. Durch die unterschiedliche Art der Anregung (Raman: Veränderung der Polarisation ($\partial\alpha/\partial q$); IR: Veränderung des Dipolmomentes ($\partial\mu/\partial q$)) der verschiedenen Schwingungsmodi können im Raman-Spektrum andere Schwingungen als in der IR-Spektroskopie identifiziert werden. Auch ist der für den Komplexchemiker interessante Bereich unter 400 cm^{-1} (der bei Routine IR-Messungen nicht erreichbar ist), mittels Raman-Messungen noch zugänglich. In Verbindung **23** kann bei 676 cm^{-1} die $\nu(\text{C-S-C})$ -Deformationsschwingungsbande des heterocyclischen Rings detektiert werden. Für alle Komplexe ist bei 622 cm^{-1} die $\nu(\text{C-S})$ -Schwingung zu erkennen. Kupferenthaltende Verbindungen zeigen zwei Hauptbereiche, in die Cu-N- und Cu-S-Schwingungen (Cu-N: $450\text{-}350\text{ cm}^{-1}$; Cu-S: $350\text{-}210\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden können (vgl. Tab. V-7). Diese Bereiche stimmen weitgehend mit denen des vierkernigen Komplexes $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{R}}\text{S}_2^{\text{H}})_2]$ überein.¹⁹⁰ Aus den Diffraktometriedaten war bekannt, dass in den Cu-Systemen kurze Metall-Metall-Abstände vorliegen. Deshalb wurde bei den Raman-Messungen ein besonderes Augenmerk auf den Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} gelegt, da in diesem Bereich schon in früheren Arbeiten $\nu(\text{M}_2)$ -Schwingungen detektiert werden konnten.¹⁷⁹ So wurde z.B. bei Untersuchung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Mn-Mn-Abstand: $2.895\text{ \AA}$) eine $\nu(\text{Mn}_2)$ -Schwingung bei 160 cm^{-1} beobachtet. Für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ (Fe-Fe-Abstand: $2.55\text{ \AA}$) zeigt die $\nu(\text{Fe}_2)$ -Schwingung bei 195 cm^{-1} . Als Vergleichssubstanz für Kupfer bieten sich die mehrkernigen Kupfer(I)-Komplexe $\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{H}})_2$ und $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ an. Obwohl für den vierkernigen Komplex $\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{H}})_2$ keine $\nu(\text{Cu}_2)$ -Schwingung angegeben wurde, kann im dargestellten Spektrum im Bereich ($200\text{-}150\text{ cm}^{-1}$) eine Schwingungsbande bei $\sim 164\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. In diesem Bereich ist je nach Cu-Cu-Abstand und -Wechselwirkung eine $\nu(\text{Cu}_2)$ -Schwingungen zu vermuten. Bei dem zweikernigen Komplex $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ wird bei einem Cu-Cu-Abstand von $2.64(1)\text{ \AA}$ eine $\nu(\text{Cu}_2)$ -Schwingung bei 177 cm^{-1} zugeordnet.¹⁸⁸ Für die Komplexe **20** bis **23** konnte im Bereich unterhalb von 170 cm^{-1} eine Schwingung beobachtet werden, die sich auf Grundlage der theoretischen Betrachtungen und Berechnungen von HARVEY *et al.* der $\nu(\text{Cu}_2)$ -Schwingung zuordnen lässt (vgl. Tab. V-8).

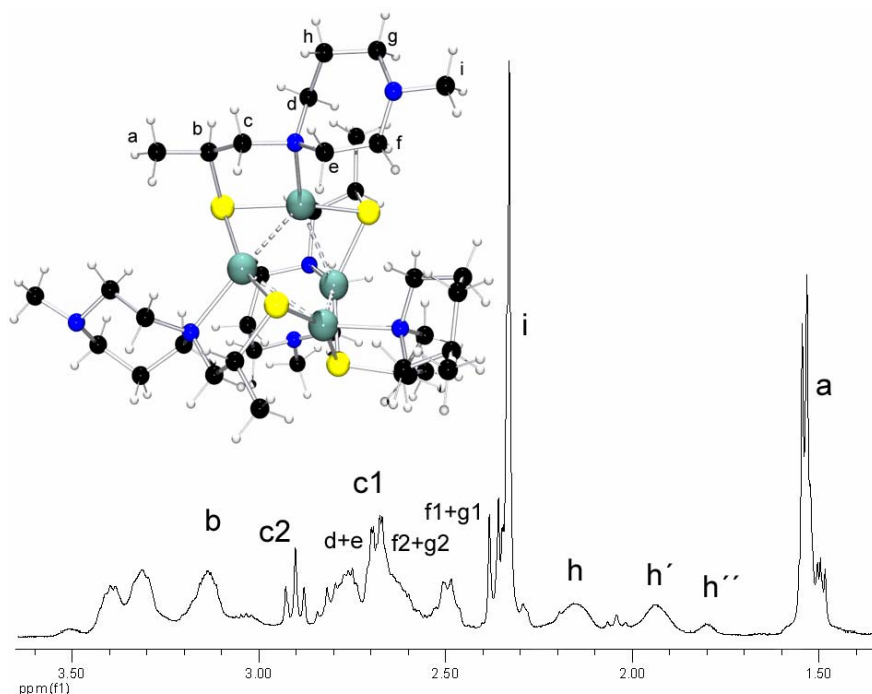
¹⁸⁸ J. San Felippo, H. Sniadoch, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 2326.

Tab. V-8: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (Raman) der Verbindungen **20-23**.

Verbindung	Cu-N-Schwingung [cm ⁻¹]	Cu-S-Schwingung [cm ⁻¹]	vermutete Cu ^{III} -Cu- Schwingungslage [cm ⁻¹]
[Cu ₄ (PipN ^{Me} N ^{iPr} S) ₄] (20)	427, 377	300, 285sh, 217	169
[Cu ₄ (hPipN ^{Me} N ^{iPr} S) ₄] (21)	425, 389	289, 255sh	165
[Cu ₄ (MorphON ^{iPr} S) ₄] (22)	435, 385, 352	304, 285, 252, 223	184
[Cu ₄ (MorphSN ^{iPr} S) ₄] (23)	450, 408, 356	300, 283, 267, 224	164
[Cu ₄ (pN ₂ ^{Me} S ₂ H) ₂] ¹⁵⁸	368	303, 276	164

V.2.2.4 ¹H-NMR-Untersuchungen der Komplexe **20 - 23** in gelöster Form.

¹H-NMR-Untersuchungen der Komplexe **20** bis **23** wurden unter strikt anaeroben Bedingungen in Deuterobenzol (C₆D₆) durchgeführt. Die Diskussion der erhaltenen Spektren wird hier exemplarisch am Beispiel der Verbindung **21** geführt. Alle anderen Komplexe zeigen analoge Spektren, weshalb auf ihre ausführliche Diskussion verzichtet wird. Auffällig bei den ¹H-NMR-Spektren der verschiedenen Verbindungen sind die breiten Signale der einzelnen Protonen. Dies erschwert die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren.


Abb. V-10: ¹H-NMR-Spektrum von **21**.

Im Fall von **21** (vgl. Abb. V-13) ist durch Vergleich der Kopplungskonstanten wechselwirkender Gruppen und durch die chemische Verschiebung mittels ¹H-¹³C(HMQC)- und ¹H¹H-COSY-Techniken eine genaue Zuordnung der Protonen möglich. Die Protonen der

beiden Methylgruppen **a** und **i** konnten bei 1.53 ppm (Dublett) und 2.35 ppm (Triplett) detektiert werden.

Die Komplexierung führt zu einer konformativen Festlegung einer Stickstoff-Donorfunktion in den Liganden. Dadurch wird die chemische Inäquivalenz der **c1/c2**-Protonen verstärkt und aus der großen $^3J_{c1b}$ -Kopplung von >11 Hz kann geschlossen werden, dass die Protonen **c1** und **b** in "antiperiplanarer" Anordnung des heterocyclischen fünfgliedrigen Chelatrings vorliegen.

Durch die nicht gebundene dritte Donorfunktion ist es allen Liganden möglich, eine Ringinversion in Lösung durchzuführen. Bei Raumtemperatur wandeln sich die verschiedenen heterocyclischen Ringe rasch von einer Sesselkonformation in eine Wannen- oder *Twist*-konformation um. Durch die verbreiterten Signale für die Ringprotonen, kann daraus geschlossen werden, dass die Umwandlungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von T_2 liegt.¹⁸⁹

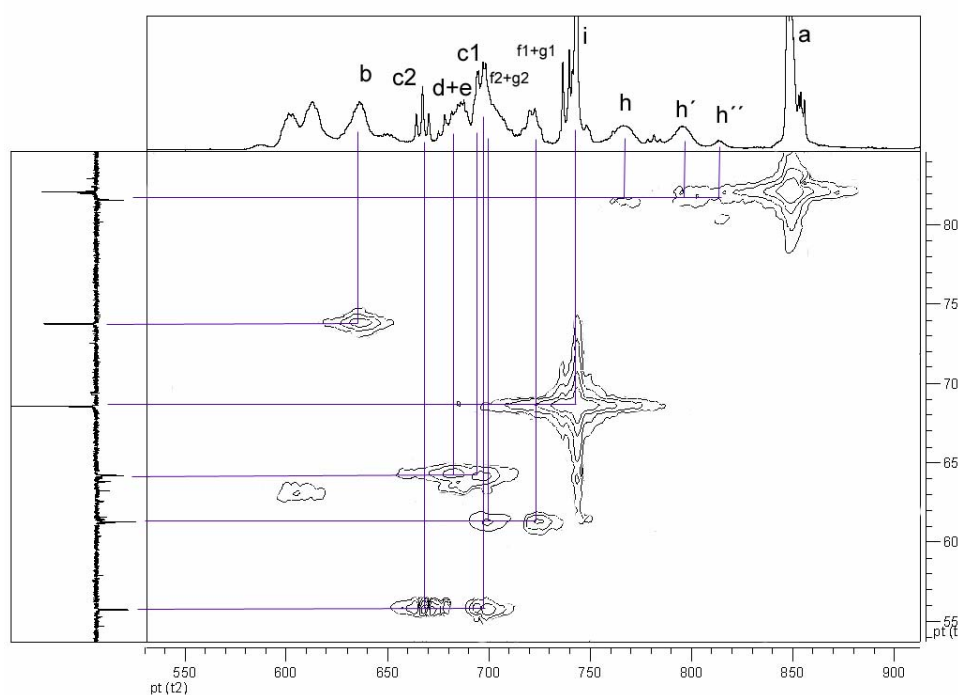


Abb. V-11: ^1H - ^{13}C (HMQC)-Spektrum von **21**.

¹⁸⁹ H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, (3. Aufl.), Weinheim, **1999**, Kap. 7.3.3 und 11.3.4.

V.3. Synthese des Komplexes $[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6(\text{Cl})_2]$ (25)

Die Reaktion äquimolarer Mengen von **10** und NaOEt mit Cu(II)Cl_2 führt zu dem achtkernigen Komplex **25** (vgl. V-12). Die Thiolatkomponente wurde im Vergleich zur TOLMAN-Strategie (vgl. Kap. V.1) in dieser Reaktion im Unterschuss zugegeben, dennoch wurden alle Cu(II) -Ionen zu Cu(I) -Ionen reduziert. Durch die Reduktion der Cu(II) -Ionen unter Oxidation der Thiolatkomponente zu Disulfid steht nicht mehr genügend $(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})$ -Ligand zur Verfügung, so dass die freien Koordinationsstellen durch Chlorid-Ionen unter Bildung des neutralen Komplexes **25** besetzt werden. Bei Verwendung des $(h\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{Et}}\text{S}^{\text{H}})$ -Liganden konnte vor kurzer Zeit ein gemischtvalenter Kupferkomplex synthetisiert werden.¹⁹⁰ In dieser Umsetzung wurde nur die Hälfte der Cu(II) -Ionen reduziert und dann in das Metallgerüst eingebaut. Der eingesetzte Ligand besitzt im Gegensatz zu dem vorher verwendeten Liganden einen um ein C-Atom kleineren heterocyclischen Chelatring mit zwei tertiären Aminofunktionen. Diese Verkleinerung des Homopiperazin-Rings auf einen Piperazin-Ring verursacht den Verlust der dritten Donorfunktion für einen Cu(II) -Komplex. Auch der größeren Ionenradius von Cu(I) - gegenüber Cu(II) -Ionen zeigt den zu kleinen Bisswinkel für diesen Liganden, um gemischtvalente Kupferkomplexe stabilisieren zu können.¹⁹¹ Weitere Umsetzungen mit einem Ligand/ Cu(II) -Verhältnis von 3 : 2 und auch die Verwendung von Cu-Salzen mit weniger stark koordinierenden Anionen führten bislang nicht zu isolierbaren Komplexverbindungen.

¹⁹⁰ Schneider, *Dissertation*, Shaker-Verlag **2000**, Duisburg, Kap.VII.

¹⁹¹ A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, (101 Aufl.), Berlin, **1995**.

V.3.1 Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse

V.3.1.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6(\text{Cl})_2]$ (**25**)

Der Komplex $[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6(\text{Cl})_2]$ (**25**) kristallisiert aus Ethanol/Diisopropylether triklin

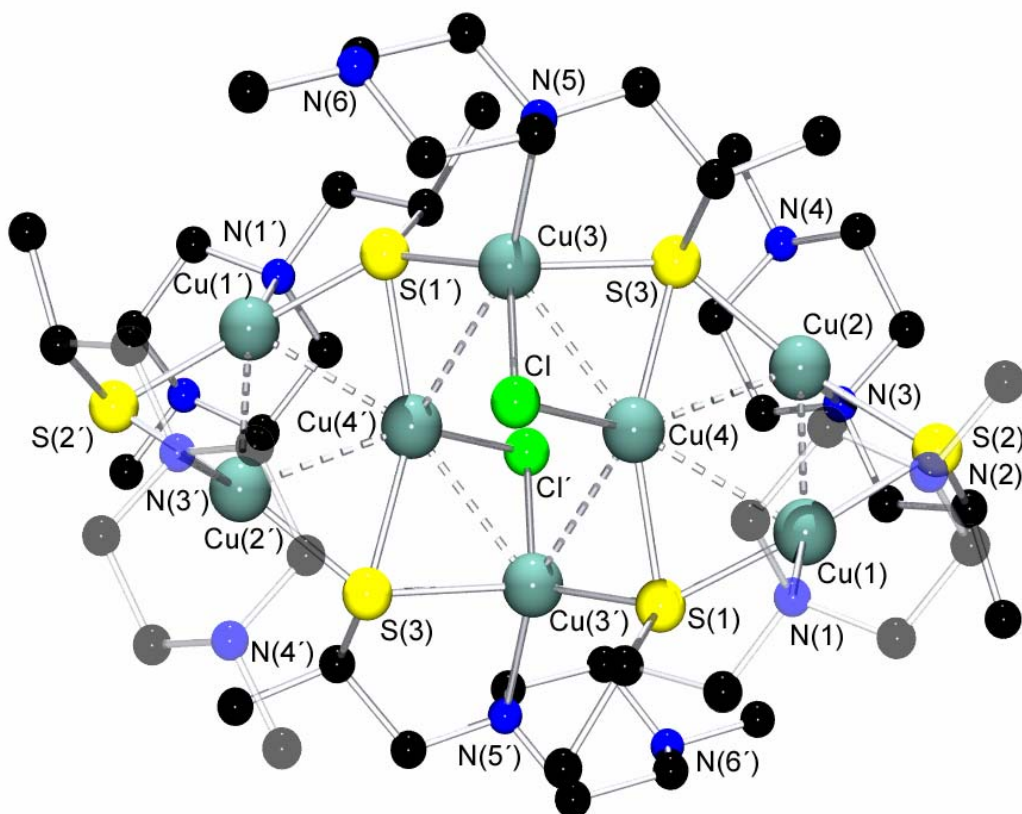


Abb. V-12: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6(\text{Cl})_2]$ (**25**) (ohne H-Atome).

in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form farbloser Kristalle. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 11.830(6)$, $b = 12.744(5)$ und $c = 13.556(6)$ Å sowie $\alpha = 67.09(1)^\circ$, $\beta = 65.22(1)^\circ$ und $\gamma = 80.87(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0301$ und $wR2 = 0.0722$. Die Kristalle bestehen aus diskreten Molekülen **25**, die keinerlei Wechselwirkungen untereinander aufweisen.

Das Molekül **25** besitzt ein kristallographisches Inversions-Zentrum. Der zentrale $\text{Cu(I)}_4\text{S}_4$ -Achtring (vgl. Abb. V-13) weist eine exakt planare Cu(I)_4 -Ebene mit Cu(3), Cu(3'), Cu(4) und Cu(4') auf. Die S-Atome sind in zwei unterschiedlichen Sätzen an diese Ebene angebunden. So sind die verbrückenden Thiolatfunktionen S(1) und S(1') im Abstand von 0.59 Å sowie die verbrückenden Thiolatfunktionen S(3) und S(3') mit einem Abstand von 1.56 Å jeweils auf entgegengesetzten Seiten der Cu_4 -Ebene angeordnet. Die Cu-Atome Cu(3), Cu(4) sowie auch Cu(3'), Cu(4') sind jeweils durch eine μ -Chloridfunktion (mittlerer Cu-Cl-

Abstand: 2.383(1) Å) verbrückt. Sechs der acht Cu-Atome sind durch μ_3 -Thiolatfunktion des Rings und einer terminalen Stickstofffunktion im mittleren Abstand von 2.280(1) Å und 2.167(2) Å trigonal-planar koordiniert. Mit einem deutlich kürzeren Abstand von im Mittel 2.231(1) Å verbrückt eine μ -Thiolateinheit die Cu-Atome Cu(1) und Cu(2). Das Cu-Atom Cu4 besitzt neben den drei koordinierenden Donorfunktionen noch drei Cu(I)-Ionen in der nächsten

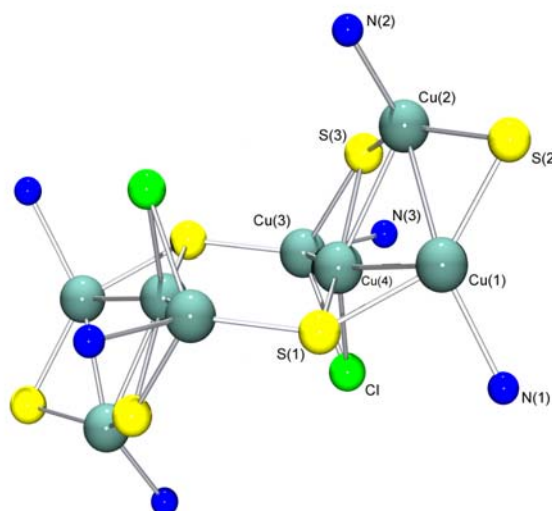


Abb. V-13: Grundgerüst $\text{Cu}_8\text{N}_6\text{S}_6\text{Cl}_2$.

Koordinationsebene mit einem mittleren Abstand von 2.657(1) Å. Alle Cu-Cu-Abstände liegen unterhalb eines Abstands von 2.8 Å, ab dem mögliche Metall-Metall-Wechselwirkungen diskutiert werden (vgl. Kap. V.1.3).

Tab. V-9: Ausgewählte Strukturdaten von **25**.

Ausgew. Abstände [Å]:			
Cu(1)-N(1)	2.147(2)	Cu(3)-Cl	2.366(1)
Cu(2)-N(3)	2.134(2)	Cu(4)-Cl	2.401(1)
Cu(3)-N(5)	2.221(2)	S(1)-C(1)	1.842(3)
Cu(1)-S(1)	2.231(1)	Cu(1)-Cu(2)	2.573(1)
Cu(3)-S(1)	2.252(1)	Cu(1)-Cu(4)	2.667(1)
Cu(4)-S(1)	2.271(1)	Cu(2)-Cu(4)	2.640(1)
Cu(1)-S(2)	2.195(1)	Cu(3)-Cu(4)	2.666(1)
Cu(2)-S(2)	2.267(1)		
Cu(2)-S(3)	2.219(1)		
Cu(3)-S(3)	2.393(1)		
Cu(4)-S(3)	2.315(1)		

V.4 Synthese von vierkernigen Kupfer-(I)-komplexen mit $pN_2^R S_2^{Me}$ -Liganden

Ausgehend von einem stabilen $[Cu^I(N_2^R S_2^{R'})]$ -Komplex sollte es möglich sein, durch Zugabe von reaktiven Cu(I)-Komponenten gemischtvalente Kupferkomplexe zu synthetisieren (vgl. Kap. V.1). Dabei soll der $[Cu^I(N_2^R S_2^{R'})]$ -Komplex als Metalloligand fungieren. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass in aprotischen Lösungsmittel Cu(I)-Salze koordiniert werden können. Je nach verwendeter Cu(I)-Komponente erhält man neutrale oder kationische höherkernige Cu(II)/Cu(I)-Verbindungen (vgl. Abb. V-3).

Ein anderer Weg, um gemischt-valente Kupferkomplexe darzustellen, besteht in der Synthese von polynuklearen Cu(I)-Verbindungen, die in einem zweiten Schritt durch Oxidation (elektrochemisch oder chemisch) in den gemischtvalenten Komplex überführt werden. Hierbei besteht die Schwierigkeit darin, ein geeignetes Oxidationsmittel zu finden. Sehr oft sind gängige Oxidationsmittel (z. B. H_2O_2 , Ozon, $NOBF_4$ oder Cl_2) nicht in der Lage, die Komplexe unter Erhalt der Struktur zu oxidieren. Meist wird bei Verwendung von Liganden, die Thiolat enthalten, die Thiolatfunktionen zu nicht koordinierendem Disulfid oxidiert. Frühere Untersuchungen in der Arbeitsgruppe HENKEL ergaben bei der elektrochemischen Untersuchung eines vierkernigen $[Cu_4^I(pN_2^R S_2^H)_2]$ -Komplexes (vgl. Abb. V-2), dass dieser sich nicht gezielt oxidieren ließ. Dadurch konnte keine Aussage über das erhaltene Oxidationsprodukt gemacht werden.

In dieser Arbeit soll ein anderer Reaktionsweg beschrieben werden, wobei die dargestellten vierkernigen $[Cu_4^I(pN_2^R S_2^{Me})_2]$ -Komplexe als *Precursor* dienen, die in einem weiteren Schritt chemisch partiell oxidiert werden. Hierfür bieten sich mehrfach halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Dichlormethan, Chloroform) an. Bei 1H -NMR-Untersuchungen ($CDCl_3$) der neu dargestellten Komplexe **29** und **30** konnte nach 24 Stunden ein Farbumschlag von hellgelb nach dunkelblau beobachtet werden. Bei genauer Untersuchung dieser Farbreaktion stellte sich heraus, dass das eingesetzte Lösungsmittel die gelösten Kupferkomplexe partiell oxidiert hatte. Auf dieses ungewöhnliche Redoxverhalten soll später in Kapitel V.5 intensiver eingegangen werden.

Die oben beschriebene Reaktion von Cu(I)-Salzen mit $(pN_2^R S_2^H)$ -Liganden führte bei der Umsetzung in THF zu einem vierkernigen Cu(I)-Komplex (vgl. Kap. V.1.1 (Weg A)). In dieser Verbindung sind die vier Cu-Atome in zwei unterschiedliche Sätze aufgeteilt. Zwei Cu^I -Atome werden verzerrt defekt-oktaedrisch von den $(pN_2^R S_2^H)$ -Liganden gebunden. Die beiden restlichen Cu-Atome sind linear von den Thiolatfunktionen koordiniert. Diese Ambivalenz wurde für Cu(I)-Verbindungen bisher nicht beobachtet (s. Abb. V-2).¹⁵⁸

Durch Verwendung von Cu(II)-Verbindungen sollte es möglich sein, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pN}_2^{\text{R}}\text{S}_2^{\text{Me}})$ -Komplexe zu synthetisieren und diese als geeignete Synthone für höherkernige Cu-Komplexe zu verwenden. Auch sollte es möglich sein, die Cu(II)-Atome in einer *in situ*-Reduktion analog der Synthesestrategie von TOLMAN durch einen definierten Ligandenüberschuss gezielt zu reduzieren.

Die $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\text{pN}_2^{\text{R}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$ -Komplexe können auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden. Ausgehend von Cu(I)-Iodid können diese Cu(I)-Komplexe durch eine Salzmetathese in THF in nahezu quantitativen Ausbeuten dargestellt werden. Ein anderer Weg nutzt die basischen Eigenschaften des Kupferacetylacetonats aus. In einer einfachen Säure-Base-Reaktion bilden sich die tetranuklearen Cu(I)-Verbindungen. Bei dieser Reaktion werden durch Disulfidbildung die eingesetzten Cu(II)-Ionen zu Cu(I)-Ionen reduziert und anschließend im Komplex gebunden. Hier wird der eingesetzte Ligand im Überschuss in der Synthese als Reduktionsmittel verwendet. Setzt man nun einen chiralmodifizierten $\text{pN}_2^{\text{R}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Liganden ein, so tritt nicht der erwartete vierkernige Cu(I)-Komplex auf (vgl. Abb. V-2), sondern es bildet sich ein vierkerniges Cu-*Butterfly*-Grundgerüst aus. An jedes Cu-Atom sind terminal ein Stickstoffatom und je zwei verbrückende Schwefelatome koordiniert. In diesen Verbindungen kommt es nicht zu einer chelatisierenden Bindung der Cu-Atome (s. Abb. V-2), sondern alle Cu-Atome sind leicht pyramidal verzerrt von den Donorfunktionen umgeben. Der unterschiedliche Aufbau der Verbindungen **29** und **30** gegenüber den Komplexen mit nicht chiralmodifizierten Liganden kann bis jetzt noch nicht schlüssig erklärt werden. Der erhöhte Platzbedarf der zusätzlichen zur Thiolfunktion benachbarten Methylgruppe am α -C-Atom sollte keine großen Auswirkungen auf den Komplexaufbau haben. Auch der elektronische Einfluss (+ I-Effekt) der Methylgruppe kann nicht eindeutig als Erklärungsansatz herangezogen werden. Einfache Computersimulation der elektronischen Verhältnisse im Liganden ergaben keine signifikanten Änderungen gegenüber den nicht modifizierten Liganden.

V.4.1 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse

V.4.1.1 Kristallstrukturanalyse der vierkernigen Komplexe **29** und **30**.

Die Komplexe **29** und **30** konnten erstmals im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisiert werden. Beide Verbindungen sind elektroneutrale tetranukleare Komplexe, die in den Kristallen keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen zeigen. Die Gitterkonstanten für **29** wurden zu $a = 15.967(5)$, $b = 15.763(4)$ und $c = 12.302(3)$ Å bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0388$ und $wR2 = 0.0927$. Für **30** wurden folgende Gitterkonstanten mit $a = 11.113(1)$, $b = 11.151(1)$ und $c = 14.251(1)$ Å sowie $\alpha = 79.36(1)^\circ$,

$\beta = 79.37(1)^\circ$ und $\gamma = 87.68(1)^\circ$ gefunden. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0487$ und $wR2 = 0.1068$. Der Aufbau des $\text{Cu}_4\text{N}_4\text{S}_4$ -Grundgerüsts ähnelt dem $\text{Cu}_4\text{S}_4\text{N}_4$ -Grundgerüst der Komplexe **20** - **24** und kann analog dem homologen Metall(I)-Thiolaten im M_6S_8 -Käfig diskutiert werden (vgl. Kap. V.2.1.1).¹⁸⁰

Die koordinierenden Donorfunktionen im $\text{Cu}_4\text{S}_4\text{N}_4$ -Grundgerüst bilden einen verzerrten heteroatomaren S_4N_4 -Cuban. Das zentrale N, S-Gerüst besteht aus einem N_4 - und einem S_4 -Tetraeder, die sich gegenseitig durchdringen. In den Verbindungen **29** und **30** sind im Gegensatz zu **20** - **24**, beide Tetraeder verzerrt (vgl. Kap. V.2.1.1). Der N_4 -Tetraeder resultiert aus dem gestreckten Aufbau des $(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2)$ -Liganden (Kantenlängen: 2×4.47 , 2×5.97 , 2×5.80 Å). Durch die Propylenkette zwischen den beiden Stickstoffatomen sind die Donorfunktionen nicht mehr frei beweglich, und es resultiert die beobachtete Verzerrung des N_4 -Tetraeders. Der S_4 -Tetraeder weist ähnlich wie **20** - **24** eine Stauchung auf (Kantenlänge: 2×5.78 und 4×4.21 Å). Die Koordination der Kupfer-Atome ist in beiden Komplexen leicht pyramidal verzerrt, was der mittlere Valenzwinkel erkennen lässt ($118.6(18)^\circ$ (**29**) und $118.6(18)^\circ$ (**30**)). Die Verzerrung äußert sich in der Anhebung des Cu-Atoms aus der trigonalen Ebene, die gebildet aus den jeweiligen N- und S-Atomen (0.240 Å (**29**) und 0.242 Å (**30**)) wird. Durch die nicht chelatisierende Bindung des Liganden an die Cu-Atome entstehen jeweils vier fünfgliedrige Chelatringle. Bei einer chelatisierenden Bindung des Liganden sollte sich ein heterocyclisches System mit einem sechsgliedrigen und zwei fünfgliedrigen Ringen ausbilden (vgl. Abb. V-15). Die vier fünfgliedrigen

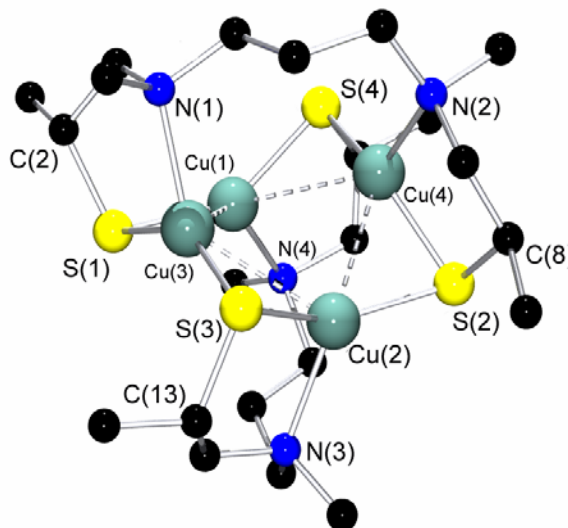


Abb. V-15: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$ (**29**) (ohne H-Atome).

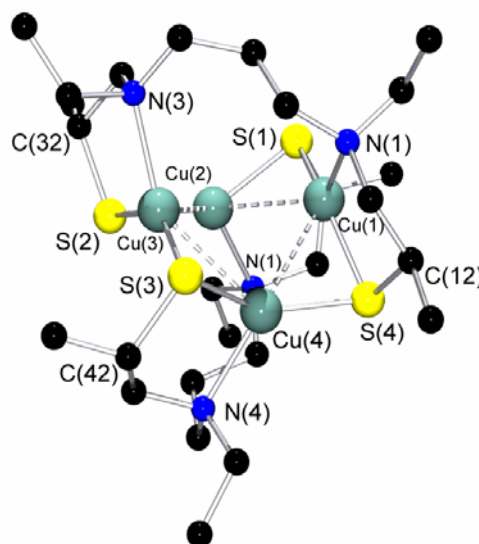


Abb. V-15: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$ (**30**) (ohne H-Atome).

Chelatringe liegen alle in einer *envelope*-Konformation vor, bei der das dem Stickstoffatom benachbarte C-Atom die Klappenposition besetzt und im Mittel bei 0.524 Å über der besten Ebene (definiert aus den jeweiligen Cu-, N-, S-Atomen und dem der Schwefelfunktion benachbartem C-Atom) liegt. Das Cu₄-Grundgerüst liegt in einer *Butterfly*-Form mit mittleren Cu-Cu-Kantenlängen von (2.760(1) Å (**29**) und 2.736(1) Å (**30**)) Vor. Die diagonale Entfernung der Cu-Cu-Atome beträgt 3.545(1) Å (**29**) und 3.481(1) Å (**30**). Nach der Cahn-Ingold-Prelog-Regel besitzen die asymmetrischen N-Atome in den beiden Verbindungen **29** und **30** die gleiche Konfiguration (vgl. Abb. V-16). Diese ungewöhnliche Konfiguration wurde bis jetzt nur bei einem Diastereomer einer Ni(pN₂^{Me}S₂^{Me})-Verbindung beobachtet. In ihr liegt die Propylenkette des pN₂^{Me}S₂^{Me}-Liganden in einer *Twist*-Konformation vor.¹⁹² In den Molekülen **29** und **30** binden im Gegensatz zu der einkernigen Ni-Verbindung die Liganden nicht chelatisierend, sondern in einer offenkettigen Form.

Bedingt durch die beiden chiralen C-Atome des Liganden in den Komplexen **29** und **30** sowie der koordinationsbedingten Bildung zweier weiterer chiraler Zentren (N-Atome), resultieren enantiomere Komplexe mit acht Chiralitätszentren. Sie kristallisieren jeweils als Racemate aus. Die absoluten Konfigurationen der entsprechenden Chiralitätszentren nach CIP sind für ein Enantiomer von **29** {R_{C2}, R_{C8}, S_{N1}, S_{N2}, S_{C13}, S_{C19}, R_{N3}, R_{N4}} bzw. **30** {R_{C12}, R_{C32}, S_{N1}, S_{N3}, S_{C22}, S_{C42}, R_{N2}, R_{N4}} sowie gegensätzlich für die jeweiligen optischen Antipoden.

Tab. V-10: Ausgewählte Strukturdaten von **29**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Cu(1)-N(4)	2.168(6)	N(4)-Cu(1)-S(4)	91.57(18)
Cu(2)-N(3)	2.202(6)	N(3)-Cu(2)-S(3)	90.57(17)
Cu(3)-N(1)	2.190(6)	N(1)-Cu(3)-S(1)	90.90(18)
Cu(4)-N(2)	2.216(5)	N(2)-Cu(4)-S(2)	90.90(17)
Cu(1)-S(1)	2.208(2)	Cu(3)-Cu(1)-Cu(4)	79.44(4)
Cu(1)-S(4)	2.218(2)	Cu(3)-Cu(2)-Cu(4)	79.54(4)
Cu(2)-S(2)	2.198(2)	Cu(1)-Cu(3)-Cu(2)	81.20(4)
Cu(2)-S(4)	2.206(2)	Cu(1)-Cu(4)-Cu(2)	79.26(4)
Cu(3)-S(1)	2.219(2)	C(2)-S(1)-Cu(3)	95.34(26)
Cu(3)-S(3)	2.188(2)	C(8)-S(2)-Cu(4)	98.42(28)
Cu(4)-S(2)	2.215(2)	C(13)-S(3)-Cu(2)	97.24(26)
Cu(4)-S(4)	2.189(2)	C(19)-S(4)-Cu(1)	95.54(25)
Cu(1)-Cu(3)	2.688(1)	Cu(1)-S(1)-Cu(3)	74.78(7)
Cu(1)-Cu(4)	2.834(1)	Cu(2)-S(2)-Cu(4)	76.82(7)
Cu(2)-Cu(3)	2.777(2)	Cu(2)-S(3)-Cu(3)	78.40(7)
Cu(2)-Cu(4)	2.742(1)	Cu(1)-S(4)-Cu(4)	80.06(7)
S(1)-C(2)	1.828(8)	S(1)-Cu(1)-S(4)	145.48(9)
S(2)-C(8)	1.840(8)	S(2)-Cu(2)-S(3)	144.94(8)
S(3)-C(13)	1.828(7)	S(1)-Cu(3)-S(3)	145.34(8)
S(4)-C(19)	1.829(9)	S(2)-Cu(4)-S(4)	145.84(9)

¹⁹² J. Schneider, *Dissertation*, Shaker-Verlag, Duisburg, **2000**, S.171.

Tab. V-11: Ausgewählte Strukturdaten von **30**.

Ausgew. Abstände [Å]:		Ausgew. Winkel [°]:	
Cu(1)-N(1)	2.200(3)	N(1)-Cu(1)-S(4)	91.12(9)
Cu(2)-N(2)	2.209(3)	N(2)-Cu(2)-S(1)	91.45(9)
Cu(3)-N(3)	2.236(3)	N(3)-Cu(3)-S(2)	91.04(9)
Cu(4)-N(4)	2.197(3)	N(4)-Cu(4)-S(3)	90.61(9)
Cu(1)-S(1)	2.201(1)	Cu(2)-Cu(1)-Cu(4)	78.79(2)
Cu(1)-S(2)	2.197(1)	Cu(1)-Cu(2)-Cu(3)	80.95(2)
Cu(2)-S(1)	2.218(1)	Cu(2)-Cu(3)-Cu(4)	78.18(2)
Cu(2)-S(2)	2.197(1)	Cu(1)-Cu(4)-Cu(3)	78.21(2)
Cu(3)-S(2)	2.220(1)	C(22)-S(1)-Cu(2)	95.07(13)
Cu(3)-S(3)	2.205(1)	C(32)-S(2)-Cu(3)	96.85(14)
Cu(4)-S(3)	2.234(1)	C(42)-S(3)-Cu(4)	97.76(14)
Cu(4)-S(4)	2.189(2)	C(12)-S(4)-Cu(1)	95.99(15)
Cu(1)-Cu(2)	2.688(1)	Cu(1)-S(1)-Cu(3)	74.78(7)
Cu(1)-Cu(4)	2.765(1)	Cu(2)-S(2)-Cu(4)	76.82(7)
Cu(2)-Cu(3)	2.704(1)	Cu(2)-S(3)-Cu(3)	78.40(7)
Cu(2)-Cu(4)	2.785(1)	Cu(1)-S(4)-Cu(4)	80.06(7)
S(1)-C(22)	1.840(4)	S(1)-Cu(1)-S(4)	145.92(5)
S(2)-C(32)	1.846(4)	S(2)-Cu(2)-S(1)	147.66(5)
S(3)-C(42)	1.836(4)	S(2)-Cu(3)-S(3)	142.56(5)
S(4)-C(12)	1.827(4)	S(3)-Cu(4)-S(4)	139.90(4)

V.4.2 Spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **29** und **30**.

V.4.2.1 UV/Vis-Spektroskopie

Da der Aufbau des zentralen Cu₄-*Butterfly*-Gerüsts von **29** und **30** sich von den zuvor dargestellten Verbindungen **20** - **23** nur unwesentlich unterscheidet, sollten die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften ähnlich sein (vgl. Tab. V-8). Für **28** stimmt die Lage der Absorptionsbande sehr gut mit den zuvor gemessenen Werten der vierkernigen Kupferkomplexe (vgl. Tab. V-12) überein.

Tab. V-12 Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (UV/Vis) der Verbindungen **29** und **30**.

Verbindung:	Absorptionsbande: [nm]	Extinktionskoeffizient: ϵ [L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
Cu ₄ (pN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₂ (29)	344	1202
Cu ₄ (pN ₂ ^{Et} S ₂ ^{Me}) ₂ (30)	307	1532

V.4.2.2 IR-Spektroskopie

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **29** und **30** sind aufgrund der großen Anzahl an Atomen erwartungsgemäß sehr kompliziert, allerdings sind sich die Spektren in vielen Bereichen ähnlich. Im Bereich von 3000 bis 2820 cm⁻¹ treten verschiedene $\nu_s/\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungsmodi auf, die sich im Einzelnen nicht sicher zuordnen lassen.

Ab einem Bereich von 2790 cm⁻¹ treten charakteristische $\nu_s(\text{N-CH}_3)$ -Schwingungen auf, die von den beiden terminalen Alkylresten der Liganden herrühren. Im Bereich von 1460 - 1415 cm⁻¹ sind in beiden Spektren verschiedene $\delta(\text{CH}_x)$ -Deformationsschwingungen und $\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungen, sowie $\nu(\text{C-N})$ -Schwingungen (1360-1100 cm⁻¹) zu erkennen. Zwischen 800 und 1000 cm⁻¹ treten verschiedene $\nu(\text{C-C})$ -Streckschwingungen und $r(\text{CH}_3)$ -*rocking*-Schwingungen auf. Bei 623 cm⁻¹ kann eine $\nu(\text{C-S})$ -Schwingungsbande detektiert werden.

V.4.2.4 Raman-Spektroskopie

An den beiden Verbindungen **29** und **30** wurden Raman-Messungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methode werden Schwingungszustände beobachtet, die mittels IR-Spektroskopie nicht detektierbar sind (vgl. V.2.2.3). Für **29** und **30** lässt sich bei 624 cm⁻¹ die starke Bande einer $\nu(\text{C-S})$ -Schwingung erkennen. Im Bereich unterhalb von 45 bis 325 cm⁻¹ können $\nu(\text{Cu-N})$ -Schwingungen beobachtet werden. Zwischen 325 und 210 cm⁻¹ treten die zu erwartenden $\nu(\text{Cu-S})$ -Schwingungen auf (vgl. Tab. V-11). Diese Bereiche sind für alle vierkernigen

kupferenthaltenden N/S-Chelatkomplexe in dieser Arbeit charakteristisch (s. Kap. V.2.1). Wie bei den vierkernigen Kupfer(I)-(N₂S)-Komplexen konnte auch für **29** im Bereich unterhalb von 200 cm⁻¹ eine Linie gefunden werden, die mit einer ν(Cu₂)-Schwingung in Verbindung gebracht werden kann.¹⁷⁹

Tab. V-13: Ausgewählte Schwingungsfrequenzen (Raman) der Verbindungen **29** und **30**.

Verbindung:	Cu-N-Schwingung [cm ⁻¹]	Cu-S-Schwingung [cm ⁻¹]	vermutete Cu ^{III} -Cu- Schwingungslage [cm ⁻¹]
[Cu ₄ (pN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₂] (29)	427, 377	300, 283sh, 215	169
[Cu ₄ (pN ₂ ^{Et} S ₂ ^{Me}) ₂] (30)	435, 384, 353	303, 283, 251	-

Die IR- und Ramanspektren der Verbindungen **29** und **30** können zur Charakterisierung herangezogen werden.

V.4.2.5 ¹H-NMR Untersuchungen der Komplexe **29** und **30** in gelöster Form

¹H-NMR-Untersuchungen der Komplexe **29** und **30** wurden unter striktem Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in Deuterobenzol (C₆D₆) durchgeführt.

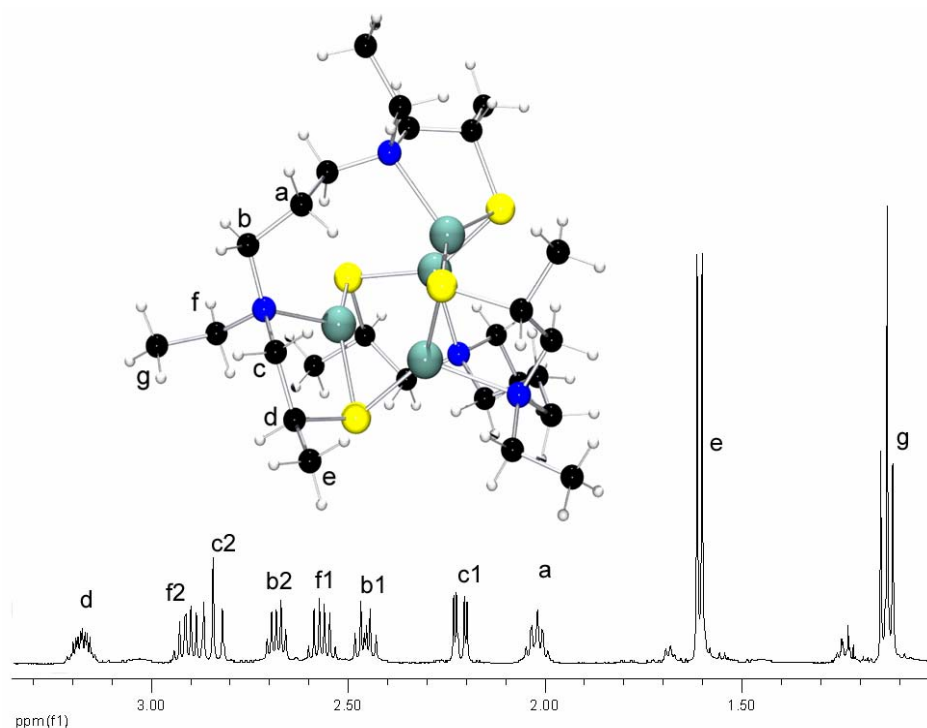


Abb. V-16: ¹H-NMR-Spektrum von **30**.

Die Diskussion der erhaltenen Spektren wird hier exemplarisch am Beispiel der Verbindung **30** geführt. Für den Komplex **29** findet man analoge Spektren, weshalb auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird.

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **29** und **30** mit den freien Liganden **26** und **27** fällt auf, dass die Koordination der Donorfunktionen an die Cu(I)-Ionen mit einer deutlichen Entschirmung (Tieffeldshift 0.1 - 0.4 ppm) der Protonen einhergeht (vgl. Abb. V-16).

Auffällig ist auch die Aufspaltung der (CH_2) -Protonen in den Komplexen, was auf eine nicht äquivalente chemische Umgebung (*Diastereotopie*) für die Protonen der CH_2 -Gruppen hindeutet. Durch Vergleich der Kopplungskonstanten wechselwirkender Gruppen und der chemischen Verschiebung mittels $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -(HMBC, HMQC) und $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Techniken konnte eine genaue Zuordnung der Protonen gemacht werden. Die Protonen der beiden Methylgruppen **g** und **e** konnten bei 1.13 ppm (Triplet) und 1.61 ppm (Dublett) detektiert werden. Die größte chemische Verschiebung durch Komplexierung erfahren die Protonen **a** bei 2.05 ppm (Quintett)

(+ 0.4 ppm; vgl. NMR-Daten Kap. VI.4.27).

Durch die Komplexierung der Cu-Ionen kommt es für **29** und **30** zu einer konformativen Festlegung der Stickstoff-Donorfunktionen in den Liganden. Aus dieser Konformation ergibt sich, dass die Protonen der Methylen-

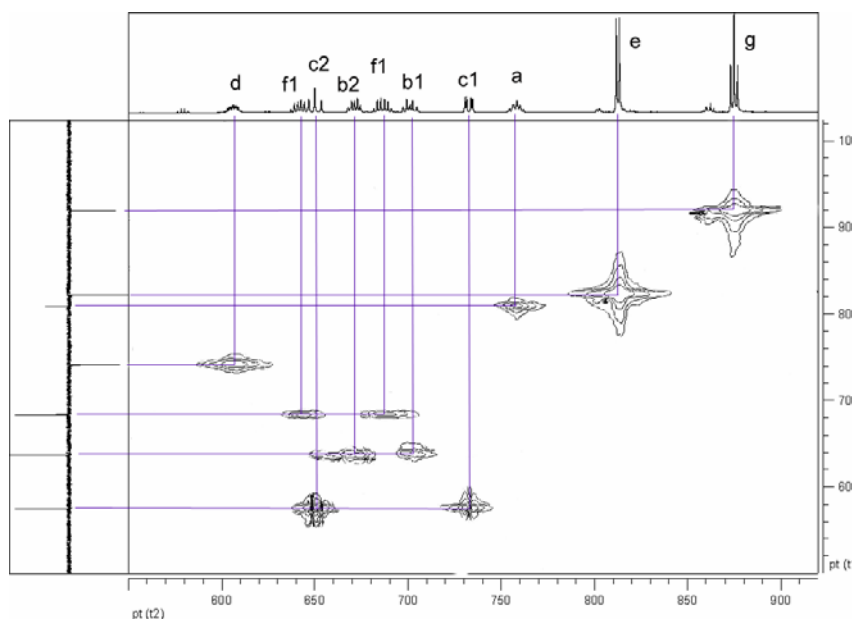


Abb. V-17: ^1H - ^{13}C (HMQC)-Spektrum von **30**.

gruppen nicht mehr äquivalent sind und jedes Proton eine eigene chemische Umgebung besitzt. Dies führt zu unterschiedlich aufgespaltenen Sätzen für die **b**-, **c**- und **f**-Protonen (**b1/b2**, **c1/c2a** und **f1/f2**). Je nach Anordnung der H-Atome zueinander resultieren drei verschiedene vicinale Kopplungen $^3J_{aa}$, $^3J_{ae}$ und $^3J_{ee}$. Für die $^3J_{aa}$ -Kopplung ist der Torsionswinkel $> 150^\circ$, und man erwartet Kopplungskonstanten von 10 - 16 Hz. Bei ee- und ae-Stellung der Protonen beträgt

der Winkel nur $\sim 60^\circ$, und die Kopplungskonstante sollten 3 - 5 Hz betragen.¹⁹³ Für die **c**-Protonen resultieren für **29** und **30** zwei unterschiedliche Resonanzsignale: für **c1** ein *dd* (1.85 ppm (**29**); 2.21 ppm(**30**)) und für **c2** ein Triplett (2.97 ppm (**29**); 2.84 ppm (**30**)). Das unterschiedliche Kopplungsmuster von **c1e** und **c2a** mit dem **d**-Proton macht es möglich, die Position der diastereotopen Protonen zu ermitteln. Durch die kleine vicinale 3J -Kopplung (3.5 Hz (**29**); 3.6 Hz (**30**)) von **c1e** mit **d** resultiert eine *ae*- oder *ee*-Stellung der H-Atom zueinander. Für die **c2a**-Protonen mit 3J -Kopplungskonstanten von 11.9 Hz (**29**) bzw. 12.2 Hz (**30**) resultiert eine *aa*-Anordnung der H-Atome zueinander (vgl. Abb. V-17). Bei den weiteren diastereotopen Protonen **b1/b2** und **f1/f2** ist die intensivere Diskussion der Konformation im Komplex nur durch aufwendige und zeitintensive Simulationsrechnungen und weiterer Experimente möglich. Aus Zeitmangel war es nicht möglich, die stereochemischen Verhältnisse von **29** und **30** mittels NOE-Differenzspektroskopie abzusichern.

¹⁹³ H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, (3. Aufl.), Weinheim, **1999**, Kap. 3.

V.5 Darstellung von höherkernigen gemischtvalenten Kupferkomplexen

Bei der Darstellung der in dieser Arbeit synthetisierten gemischtvalenten Kupferkomplexe wurde als Cu-Ausgangsverbindung nicht wie in früheren Arbeiten von BHARADWAJ *et al.*,¹⁹⁴ SUKAL *et al.*¹⁹⁵ und STIBRANY *et al.*¹⁹⁶ eine reaktive Cu(II)-Verbindung benutzt, sondern es wurde ein neuartiger Syntheseweg ausgehend von "stabilen" Cu(I)-Chelatkomplexen entwickelt (vgl. Kap. V.1). In den zuvor zitierten Arbeiten werden die Cu(II)-Ionen Verlauf der Reaktion teilweise zu Cu(I)-Ionen reduziert (vgl. Abb. V-3). In den bis heute auf diesem Weg dargestellten pentanuklearen Cu-Komplexen sind die Cu(II)-Ionen jeweils von den verwendeten $N_2^R S_2^{R'}$ -Liganden chelatisiert. Je nach Anzahl der Cu(II)-Ionen in den Verbindungen bilden sich verschiedene Cu(I)/Cu(II)-Verhältnisse aus, die sich im Aufbau der verschiedenen Komplexe bemerkbar machen. Ein weiterer Weg geht von "stabilen" Cu(II)-($N_2^R S_2$)-Verbindungen aus, die mit einer reaktiven Cu(I)-Verbindung umgesetzt wird. Dabei wird letztgenannte Verbindung additiv in den neu entstehenden Komplex eingebaut (vgl. Abb. V-3).¹⁹⁷

In dieser Arbeit gelang es ausgehend von einer "stabilen" vierkernigen Cu(I)($pN_2^R S_2^{Me}$)-Verbindung zum ersten Mal, mit halogenierten Lösungsmitteln diesen vierkernigen Kupfer(I)-Komplex oxidativ zu aktivieren und in höherkernige gemischtvalente Verbindungen zu überführen. Die Oxidation von einigen Cu(I)-Ionen durch halogenierte Lösungsmittel ist überraschend und zeigt das große Potential der chelatisierenden N,S-Liganden, verschiedene Oxidationsstufen des Kupfers zu stabilisieren. In dieser Reaktion können die Cu(I)-Ionen oxidiert werden, ohne dass der eingesetzte Ligand durch die neu gebildeten Cu(II)-Ionen oxidiert wird, was bisher beim Umgang mit Thiolatfunktionen eine Schwierigkeit darstellte (vgl. Kap. V.1).

Die Oxidation von Cu(I)-Ionen gelang durch Lösen des vierkernigen $Cu_4^I(pN_2^{Me} S_2^{Me})$ -Komplexes in halogenierten Methanderivaten (z. B. Dichlormethan, Chloroform, Dibrommethan und Bromoform) bei Raumtemperatur. In der Lösung werden drei Cu(I)-Ionen durch das halogenierte Lösungsmittel oxidiert, und es bilden sich die neutralen achtkernigen Komplexe $[Cu_3(pN_2^{Me} S_2^{Me})_3 Cu_5 Cl_5]$ (**31**) und $[Cu_3(pN_2^{Me} S_2^{Me})_3 Cu_5 Br_5]$ (**32**) mit einem Cu(I)/Cu(II)-Verhältnis von 5 : 3.

¹⁹⁴ P.K. Bharadwaj, E. John, C.-L. Xie, D. Zhang, D.N. Hendrickson, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4541.

¹⁹⁵ S. Sukal, J.E. Bradshaw, J. He, G.P.A. Yap, A.L. Rheingold, H.F. Kung, L.C. Francesconi, *Polyhedron*, **1999**, 18, 7.

¹⁹⁶ R.T. Stibrany, R. Fikar, M. Brader, M.N. Potenza, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5203.

¹⁹⁷ M. L. Miller, S.A. Ibrahim, M. L. Golden, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2909.

Eine weitere Möglichkeit zur Oxidation von mehrkernigen $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2^{\text{Me}})$ -Komplexen besteht in der Reaktion mit Triplett-Sauerstoff bei Anwesenheit von Halogeniden in der Lösung. Werden die dargestellten vierkernigen $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2^{\text{Me}})$ -Komplexe in THF gelöst und zunächst mit einem vierfachen Überschuss an NaX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) versetzt und anschließend Luftsauerstoff ausgesetzt, so bildet sich für das $\text{Cu}(\text{I})$ -Edukt mit $p\text{N}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Ligand der zuvor besprochene neutrale achtkernige Komplex $[\text{Cu}_3(p\text{N}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Br}_5]$ (**32**) aus. Bei Einsatz von tetranuklearem $\text{Cu}^{\text{I}}(e\text{N}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})$ führt selbige Reaktion zur Bildung des zehnkernigen Komplexes $[\text{Cu}_4(e\text{N}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$ (**33**) mit einem $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ -Verhältnis von 6 : 4.

Es ist bekannt, dass die chemisch sehr stabilen¹⁹⁸ FCKWs in den höheren Schichten der Atmosphäre (*Stratosphäre*) sich unter UV-Bestrahlung radikalisch zersetzen und mit dem dort vorhandenen Ozon reagieren (Zerstörung der Ozonschicht). Tauscht man ein Halogen gegen Wasserstoff aus, so zerfällt die Verbindung schon in tieferen Schichten (*Troposphäre*). Trotz dieses Verhaltens von halogenierten Kohlenwasserstoffen ist es erstaunlich, dass die dargestellten Kupferkomplexe **29** und **30** durch mehrfach halogenierte Lösungsmittel aktiviert werden können. Die Reaktionen sind in Abschn. VI.4.31 bis VI.4.33 detailliert beschrieben.

V.5.1 Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

V.5.1.1 Kristallstrukturanalyse der achtkernigen Kupferkomplexe $[\text{Cu}_3(p\text{N}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Cl}_5]$ (**31**) und $[\text{Cu}_3(p\text{N}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Br}_5]$ (**32**).

Die Komplexe **31** und **32** kristallisieren aus den entsprechenden Lösungsmitteln (**31**: triklin, $P\bar{1}$; **32**: hexagonal, R-3c) in Form dunkelblauer Kristalle aus. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle für **31** enthält zwei Formeleinheiten und vier Deuteriochloroform-Moleküle. In **32** sind sechs Formeleinheiten und fehlgeordnetes Dibrommethan enthalten. Die Gitterkonstanten für **31** wurden zu $a = 14.214(1)$, $b = 14.822(1)$ und $c = 19.960(1)$ Å sowie $\alpha = 107.34(1)^\circ$, $\beta = 95.20(1)^\circ$ und $\gamma = 114.90(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0588$ und $wR2 = 0.1514$. Für **32** wurden folgende Gitterkonstanten mit $a = 21.804(1)$, $b = 15.532(1)$ und $c = 21.459(1)$ Å sowie $\beta = 91.60(1)^\circ$ gefunden. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0559$ und $wR2 = 0.0844$. Die Neutralkomplexe **31** und **32** unterscheiden sich nicht nur im $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ -Verhältnis von 5 : 3 von den bisher dargestellten gemischtvalenten Cu-Komplexen (4:2; 3:2 und 2:3; siehe Abb. V-3), sondern die fünf $\text{Cu}(\text{I})$ -Ionen besitzen in den beiden Verbindungen unterschiedliche Umgebungen. Zwei der $\text{Cu}(\text{I})$ -

¹⁹⁸ Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag, (23. Aufl.), 1998 (Zitat: "Die Lebensdauer von Frigen in der Atmosphäre beträgt 185 Jahre").

Ionen sind tetraedrisch von drei Schwefelatomen und einem Halogenid umgeben, die drei übrigen Cu(I)-Ionen sind trigonal-planar von zwei Schwefelatomen und einem Halogenid koordiniert.

Die Strukturen von **31** und **32** lassen sich am besten durch die systematische Analyse des Gerüsts verstehen. Die acht Cu-Atome bilden eine hexagonale Bipyramide (vgl. Abb.V-18). Über der Hälfte der Dreiecksflächen sind μ_3 -Schwefelatome angeordnet, was zu einer C_3 -Symmetrie für die beiden Verbindungen führt. Die sechs Schwefelatome des $pN_2^{Me}S_2^{Me}$ -Liganden bilden für sich eine oktaedrische Einheit. Die basale Cu_6 -Ebene (Abweichung von der besten Ebene: 0.111 Å (**31**); 0.010 Å (**32**)) wird alternierend von je drei Cu(I)- und Cu(II)-Ionen gebildet. Die dreifache

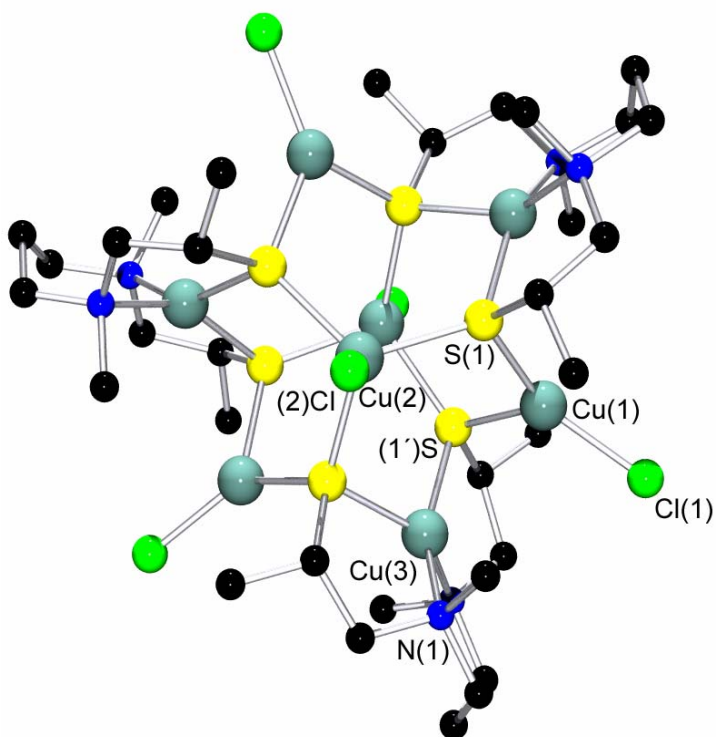


Abb. V-18: Kristallstruktur von $[Cu_3(pN_2^{Me}S_2^{Me})_3Cu_5Cl_5]$ (**31**) (ohne H-Atome).

Schwefelkoordination der zwei überlappenden Cu(I)-Ionen wird jeweils durch terminale Koordination einer Halogenidfunktion zum Tetraeder ergänzt. Die drei Cu(I)-Atome in der definierten Ebene sind trigonal-planar von zwei Schwefelatomen und einem terminalen Halogenid gebunden, was auch die mittleren Bindungswinkel von 119.9° (**31**) und 120.0° (**32**) belegen.

Eine andere Betrachtungsweise geht von den bekannten pentanuklearen $[M_3(N_2^RS_2)_3M'_2]$ -Komplexen $[M(II) = Ni(II), Cu(II); M' = Cu(I), Zn(II)]$ ^{72,194,196,199} aus, in denen drei $M(N_2^RS_2)$ -Einheiten über zwei Cu(I)- oder Zn(II)-Ionen dreifach verbrückt gebunden sind und so eine C_3 -Achse durch die beiden überlappenden M' -Ionen bilden (vgl. Kap.V.1.1; Abb.V-3). An jede Thiolatdonorfunktion binden ein M' - und ein Cu(II)-Ion und bilden so ein fünfkerniges $M_3M'_2S_6N_6Cl_x$ -Grundgerüst. Dieses Gerüst leitet sich im Aufbau von Bicyclo[3.3.3]undecan ab (vgl. Abb. V-17). In den neu dargestellten achtkernigen

¹⁹⁹ T. Tuntulani, J.H. Reibenspies, P.J. Farmer, M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3497.

Verbindungen **31** und **32**, liegt das Gerüst nicht wie in den von BHARADWAJ *et al.*,¹⁹⁴ SUKAL *et al.*¹⁹⁵ und STIBRANY *et al.*¹⁹⁶ dargestellten Verbindungen in einer ekliptischen Konformation des Bicyclo[3.3.3]undecan vor, sondern es zeigt eine gestaffelte Konformation. Diese Staffelung wird durch die verzerrt quadratisch-planare Koordination der Cu(II)-Atome im $pN_2^{Me}S_2^{Me}$ -Liganden hervorgerufen ($\theta = 40.2(2)^\circ$ (**31**), $\theta = 40.4(2)^\circ$ (**32**)) (s. Abb. V-19).

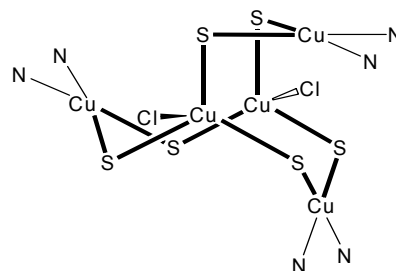
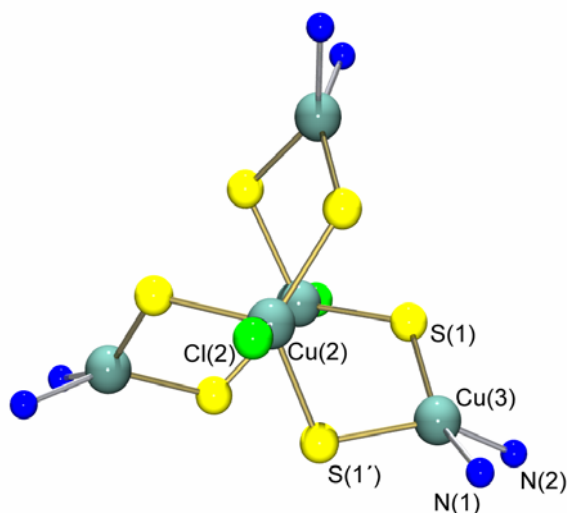


Abb. V-19: $Cu_3^{II}Cu_2^I N_6 S_6$ -Grundgerüst von **31**.

Durch die Anbindung der $[Cu^{II}(pN_2^{Me}S_2^{Me})]$ -Einheiten bildet sich eine *schaufelradförmige* Anordnung der Moleküle aus. Dabei entsprechen die $[Cu^{II}(pN_2^{Me}S_2^{Me})]$ -Einheiten den Schaufeln eines Wasserrads, die mit einem resultierenden Drehsinn an der zentralen Cu-Cu-Achse der tetraedrisch koordinierten Cu(I)-Ionen (Cu(4) und Cu(5)) gebunden sind.

Die Cu-Cu-Abstände in den Verbindungen **31** und **32** sind im $Cu_5S_6N_6X_2$ -Grundgerüst innerhalb der Fehlergrenze gleich. Der nicht bindende Abstand der basalen Cu(I)/Cu(II)-Atome beträgt 3.345(2) Å. Zur besseren Vergleichbarkeit der Strukturen wurde der Abstand zwischen den axialen Cu(II)/Cu(II)-Atome ermittelt. Dieser beträgt 5.823(2) Å und ist damit um 0.9 Å größer als in der bekannten

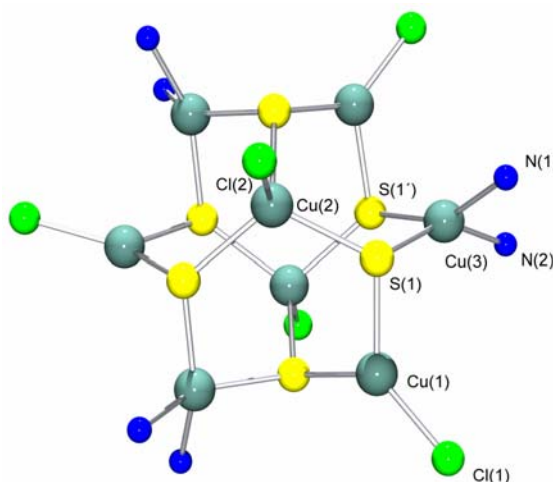


Abb. V-20: Zentrales $Cu_5^{II}Cu_3^I S_6 N_6 Cl_5$ -Gerüst von **31**.

Verbindung $Cu_5[(SCH_2CH(CO_2CH_3)NHCH_2)_2]_3$.¹⁹⁴ Auch hier macht sich der Platzbedarf der drei axial koordinierten Cu(I)X-Gruppen bemerkbar. Die Cu(I)-S-Abstände sind je nach

Position der Cu(I)-Atome im Molekül verschieden groß: Cu^I(1)-S 2.247(3) Å und Cu^I(2)-S 2.316(3) Å.

Die Cu-X-Abstände können je nach Koordinierung des Cu(I)-Atoms in zwei Sätze unterteilt werden: Cu(I)_{tetraeder}-Cl 2.299(3) Å, Cu(I)_{trigonal}-Cl 2.183(3) Å (**31**) und Cu(I)_{tetraeder}-Br 2.417(3) Å, Cu(I)_{trigonal}-Br 2.303(3) Å (**32**).

Die Koordination der Cu(II)-Atome für alle $pN_2^{Me}S_2^{Me}$ -Liganden (vgl. Abb. V-21) ist verzerrt tetraedrisch, wie sich aus den mittleren Valenzwinkeln erkennen lässt (112.51 (**31**); 112.44 (**32**)). Die Verzerrung äußert sich durch den Diederwinkel zwischen den CuN₂- und CuS₂-Ebenen (40.2(2) (**31**); 40.4(2) (**32**)). Die Cu(II)-Atome sind von je zwei cisständigen Stickstoff- und zwei Schwefelatomen koordiniert. Durch diese chelatisierende Bindung bilden sich mehrere heterocyclische Ringsysteme aus, die aus jeweils zwei fünfgliedrigen und einem sechsgliedrigen Chelatringen bestehen. Der Chelatsechsring nimmt dabei in der Verbindung **31** eine Sesselkonfiguration ein. Die basale Ebene (Abweichung von der Ebene: < 0.026 Å) wird von den N-Atomen und den benachbarten C-Atomen der Propylenbrücke gebildet. Die Cu(II)-Ionen sowie die Brückenkopf-C-Atome besetzen die Klappenpositionen auf entgegengesetzten Seiten der basalen Ebene mit mittleren Abständen von 0.161 Å und 0.734 Å. Die terminalen Methylgruppen der Stickstoff-Donorfunktionen liegen auf unterschiedlichen Seiten der Ebenen des Liganden. Diese Konformation wurde bisher nur bei einer [Ni($pN_2^{Me}S_2^{Me}$)]-Verbindung beobachtet, bei der die Propylenbrücke des Chelatsechsrings nicht in einer Sessel-, sondern in einer *Twist*-Konformation vorliegt.²⁰⁰ Bedingt durch die Konformation des N₂S₂-Liganden liegen die Klappenpositionen der *envelope*-Konformation des Chelatfünfringe auf gegenüberliegenden Seiten der idealisierten N₂S₂-Ebene. Die N-, Cu-, S-Atome und das dem Schwefelatom benachbarte C-Atom bilden die Ebene (Abweichung < 0.056 Å). Das C-Atom (benachbart zu dem N-Atom) liegt in der Brückenkopfposition vor. Der Abstand der C-Atome

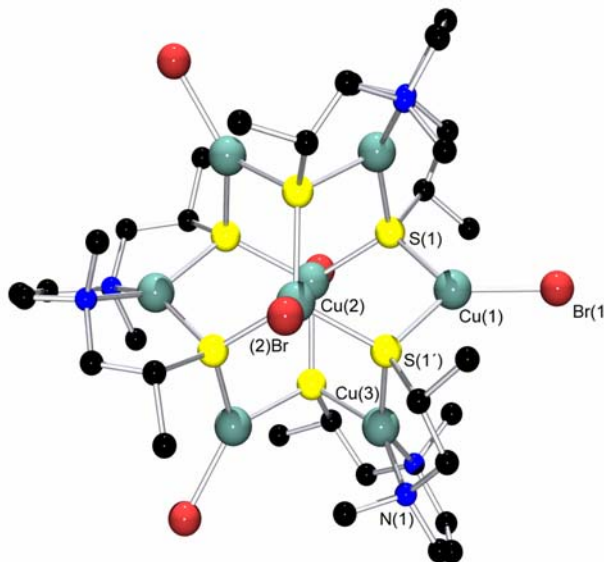


Abb. V-21: Kristallstruktur von $[Cu_3(pN_2^{Me}S_2^{Me})_3Cu_5Cl_5]$ (**32**) (ohne H-Atome).

²⁰⁰ A.J. Heuwing, J. Schneider, G. Henkel, Manuskript in Bearbeitung.

zur Ebene der Fünfringe beträgt im Mittel 0.570 Å. Die verschiedenen Cu-N- und Cu-S-Abstände in den $[\text{Cu}(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})]$ -Fragmenten stimmen mit den schon beobachteten Bindungsabständen für $[\text{Cu}(\text{pN}_2^{\text{R}}\text{S}_2)]$ -Verbindungen überein.

Durch die Röntgenstrukturanalyse kann eine Konfigurationsbetrachtung für die im Molekül enthaltenden Stereozentren gemacht werden. Alle drei $[\text{Cu}(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})]$ -Einheiten sind im gleichen Drehsinn angeordnet, d. h. beim Blick auf die Cu(3)-Atome von **31** und **32** sind die Methyl-Funktionen alternierend für jeden Liganden ausgerichtet. Die Konfiguration des gebundenen $\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Liganden um das Cu(II)-Ion kann in Verbindung **31** mit $\{\text{R}_\text{N}, \text{R}_\text{N}, \text{S}_\text{C}, \text{S}_\text{C}\}$ bestimmt werden. In Verbindung **32** ist die Konfiguration der Liganden nach den Regeln von Cahn-Ingold-Prelog mit $\{\text{S}_\text{N}, \text{S}_\text{N}, \text{R}_\text{C}, \text{R}_\text{C}\}$ festgelegt. Für die Betrachtung der absoluten Konfigurationen für die chiralen Stereozentren ist wichtig, dass bedingt durch die kristallographische Symmetrie neben den in Abb. V-18 und V-21 abgebildeten Stereoisomeren auch die entsprechenden spiegelbildlichen Enantiomeren enthalten sind.

Tab. V-14: Ausgewählte Strukturdaten von **31**.

Ausgew. mittlere Abstände [Å]:		Ausgew. mittlere Winkel [°]:	
Cu(1)-S(1)	2.247(3)	S(1)-Cu(1)-S(1')	100.62(11)
Cu(1)-Cl(1)	2.183(5)	S(1)-Cu(1)-Cl(1)	129.29(13)
Cu(2)-S(1)	2.317(3)	S(1)-Cu(2)-S(1')	110.00(10)
Cu(2)-Cl(2)	2.299(3)	S(1)-Cu(2)-Cl(2)	108.86(10)
Cu(3)-N(1)	2.029(8)	N(1)-Cu(3)-N(1')	101.10(30)
Cu(3)-S(1)	2.255(3)	N(1)-Cu(3)-S(1)	88.05(30)
S(1)-C(1)	1.819(9)	N(1)-Cu(3)-S(1')	149.90(30)
Cu(1)-Cu(2)	3.909(2)	S(1)-Cu(3)-S(1')	97.98(11)
Cu(1)-Cu(3)	3.345(2)	C(1)-S(1)-Cu(3)	99.50(30)
Cu(2)-Cu(3)	3.902(2)		

Tab V-15: Ausgewählte Strukturdaten von **32**.

Ausgew. mittlere Abstände [Å]:		Ausgew. mittlere Winkel [°]:	
Cu(1)-S(1)	2.256(3)	S(1)-Cu(1)-S(1')	101.03(15)
Cu(1)-Br(1)	2.303(2)	S(1)-Cu(1)-Br(1)	129.48(7)
Cu(2)-S(1)	2.301(3)	S(1)-Cu(2)-S(1')	110.50(8)
Cu(2)-Br(2)	2.418(3)	S(1)-Cu(2)-Br(2)	108.42(8)
Cu(3)-N(1)	2.038(11)	N(1)-Cu(3)-N(1')	101.60(70)
Cu(3)-S(1)	2.248(3)	N(1)-Cu(3)-S(1)	87.40(30)
S(1)-C(1)	1.848(10)	N(1)-Cu(3)-S(1')	149.1(5)
Cu(1)-Cu(2)	3.908(2)	S(1)-Cu(3)-S(1')	99.80(15)
Cu(1)-Cu(3)	3.332(2)	C(1)-S(1)-Cu(3)	99.80(40)
Cu(2)-Cu(3)	3.936(2)		

V.5.1.2 Kristallstrukturanalyse des zehnkernigen Kupferkomplexes $[\text{Cu}_4(\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$ (**33**)

Der Komplex **33** kristallisiert aus THF triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form dunkelblauer Kristalle. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle für **33** enthält zwei Formeleinheiten. Die Gitterkonstanten wurden zu $a = 14.837(1)$, $b = 17.384(1)$ und $c = 21.068(1)$ Å sowie $\alpha = 66.67(1)^\circ$, $\beta = 85.80(1)^\circ$ und $\gamma = 88.58(1)^\circ$ bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte zu $R1 = 0.0529$ und $wR2 = 0.1231$. Die Kristalle bestehen aus diskreten Molekülen (vgl. Abb. V-22).

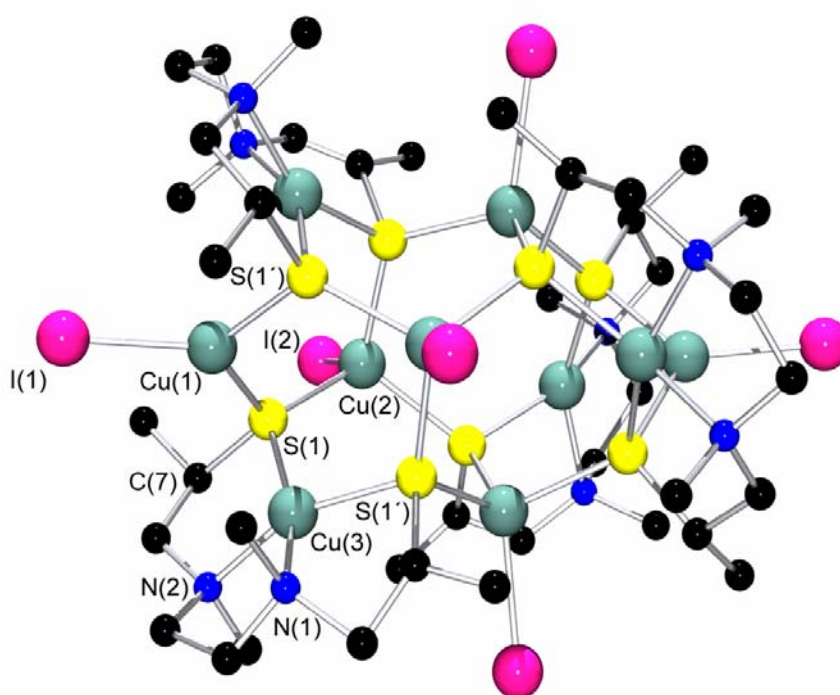


Abb. V-22: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$ (**32**) (ohne H-Atome).

Im Neutralkomplex **33** unterteilen sich die Cu-Atome in drei unterschiedliche Koordinationsätze mit dem Verhältnis von 2 : 4 : 4. Zwei Cu(I)-Ionen sind trigonal-planar an zwei Schwefelatome und ein Iodid-Ion gebunden, die vier weiteren Cu(I)-Ionen sind tetraedrisch von drei Schwefelatomen und einem Iodid-Ion umgeben. Die vier Cu(II)-Ionen liegen im chelatisierenden $\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Liganden verzerrt quadratisch-planar koordiniert vor.

Die Struktur von **33** lässt sich am besten durch eine genaue Betrachtung des Gerüsts verstehen. Die enthaltenden acht Schwefelatome bilden ein Dodekaeder mit einer idealisierten

D_{2d} -Symmetrie aus. Der weitere Aufbau des Gerüsts ähnelt dem Gerüst der gemischtvalenten achtkernigen Verbindungen **31** und **32**. In dem Komplex werden drei $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})$ -Einheiten über zwei tetraedrisch koordinierte Cu^{I} -Halogenid-Einheiten gebunden. In der Verbindung **33** sind zwei $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})\}_2(\text{Cu}^{\text{I}}\text{X})]$ -Einheiten um 90° gegeneinander verdreht.

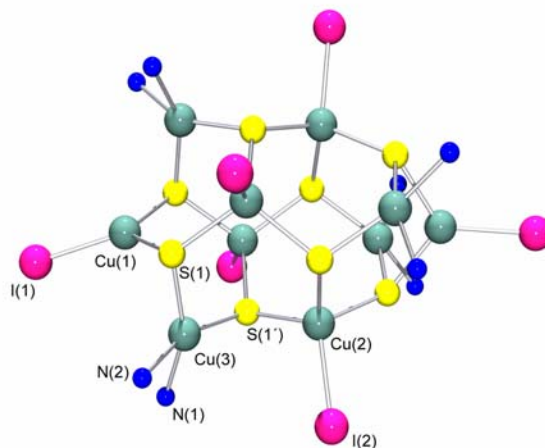


Abb. V-23: Zentrales $\text{Cu}_4\text{Cu}_6\text{N}_8\text{S}_8\text{I}_6$ -Gerüst von **33**.

Die Koordination der Cu^{II} -Ionen kann für alle $\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Liganden (vgl. Abb. V-23) als verzerrt quadratisch-planar bezeichnet werden. Die Verzerrung äußert sich in zwei unterschiedlichen Diederwinkeln von $25.9(2)^\circ$ und $34.1(2)^\circ$, die aus den gegeneinander verdrehten CuN_2 - und CuS_2 -Ebenen des $\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Liganden gebildet wird. Diese Werte sind nicht ungewöhnlich und werden auch in einem mononuklearen $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2)$ -Komplex **rac2** gefunden ($\theta = 32.76(6)^\circ$).¹⁵⁷ In fünfkernigen gemischtvalenten $\text{Cu}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2)$ -Verbindungen liegt der beobachtete Diederwinkel meist unterhalb 30° (vgl. Tabelle V-14).

Die Cu^{II} -Ionen sind von je zwei cis-ständigen Stickstoff- und zwei Schwefelatomen koordiniert. Durch diese Koordination bilden sich pro Ligand drei fünfgliedrige heterocyclische Ringsysteme aus. Alle Chelatfünfringe liegen in einer *envelope*-Konformation vor.

Durch die Verwendung einer Ethylenbrücke zwischen den beiden cis-ständigen Stickstoffdonoratomen ist der Bindungswinkel $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ mit $86.6(4)^\circ$ kleiner als bei den zuvor verwendeten $\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ -Liganden ($101.1(2)^\circ$ (**31**); $101.6(2)^\circ$ (**32**)). Der Bindungswinkel $\text{S}-\text{Cu}-\text{S}$ passt mit $105.0(1)^\circ$ gut in den Bereich für dargestellte gemischtvalente Cu -Komplexe (vgl. Tabelle V-16).

Tab. V-16: Ausgew. Bindungswinkel von Cu^{II}(N₂^{Me}S₂^{Me})-Einheit in gemischtvalenten Kupferkomplexen.

Verbindung:	N-Cu-N	S-Cu-S	Diederwinkel θ
[Cu ₄ (eN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₄ Cu ₆ I ₆] (33)	86.6(4)°	105.0(1)°	25.9(2)°; 34.1(2)°
[Cu ₃ (pN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₃ Cu ₅ Cl ₅] (31)	101.1(2)°	98.0(1)	40.2(2)°
[Cu ₃ (pN ₂ ^{Me} S ₂ ^{Me}) ₃ Cu ₅ Br ₅] (32)	101.6(2)°	99.8(2)	40.4(2)°
rac6 ¹⁵⁷	89.1(1)°	102.5(5)°	25.8(2)°
R,R-7 ¹⁵⁷	87.4(3)°	105.4(1)°	24.3(3)°
[Cu ₂ (BAT-TMCH) ₂ Cu ₃ Cl ₃] ¹⁹⁵	84.9(2)°	101.3(1)°	-

V.5.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchung von 31 und 32

V.5.2.1 IR-Spektroskopie

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **31** und **32** sind aufgrund der großen Anzahl an Atomen erwartungsgemäß sehr kompliziert. Im Bereich unterhalb von 3000 cm⁻¹ treten verschiedene $\nu_s/\nu_{as}(\text{CH}_x)$ -Schwingungsmodi auf, die sich im Einzelnen nicht sicher zuordnen lassen. Beide Verbindungen weisen charakteristische $\nu_s(\text{N-CH}_3)$ -Schwingungen auf, die von der terminalen N-CH₃-Funktion des Liganden hervorgerufen werden.

Im Bereich unterhalb von 1500 cm⁻¹ ähneln die IR-Spektren der schon früher besprochenen Verbindungen [Cu₄(pN₂^{Me}S₂^{Me})₂] (**29**) (vgl. Kap. V.4.2.2).

V.5.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der Darstellung der gemischtvalenten Cu-Komplexe **31-33** fällt die starke Farbänderung im Verlauf der Redoxreaktion auf. Die hellgelbe Lösung färbt sich im Lauf der Reaktion tief dunkelblau. Diese Farbänderung kann mit der partiellen Oxidation der Cu(I)-Atome erklärt werden. Die eingesetzten mehrkernigen Cu(I)(N₂^{Me}S₂^{Me})-Komplexe besitzen in THF eine CT-Bande bei 340 nm (s. Kap. V.4.2.1). Während der Oxidation mit halogenierten Methanderivaten bilden die oxidierten Cu(II)-Atome eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung aus (s. Kap. V.5.2). Diese Bindungsverhältnisse kommen auch in den bekannten mononuklearen Verbindungen von FOX *et al.* und KNOBLAUCH *et al.* vor und können am besten durch den Diederwinkel θ ausgedrückt werden, der aus den N-Cu-N- und S-Cu-S-Winkeln gebildet wird: [Cu(e(b⁴m³Ph¹pyraz-th⁵)₂)] ($\theta = 34.7^\circ$), [Cu(p(b⁴m³Ph¹pyraz-th⁵)₂)] ($\theta = 42.5^\circ$)²⁰¹ sowie [Cu^{II}(rac-bmmp-chda)](**rac-4**) ($\theta = 32.8^\circ$)²⁰².

²⁰¹ S. Knoblauch, R. Benedix, M. Ecke, T. Gelbrich, J. Sieler, F. Somoza, H. Henning; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1393.

²⁰² S. Fox, R.T. Stibrany, J.A. Potenza, S. Knapp, H.J. Schugar, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4950.

Bei früheren Untersuchungen des UV/Vis-spektroskopischen Verhaltens von gemischtvalenten Cu-Komplexen mit $(N_2^R S_2)$ -Liganden konnte durch theoretische Berechnungen gezeigt werden, dass bei einem Bindungswinkel der Cu(II)-S-C-Einheit um $97^\circ (\pm 3^\circ)$ eine Orientierung der Cu-S_{thiolat}-Bindung zum Cu $d_{x^2-y^2}$ -Orbital auftritt. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital kann so mit einem σ - und einem π -Orbital des Thiolats wechselwirken (s. Abb. V-25).²⁰³ Bei einkernigen Cu^{II}($N_2^R S_2$)-Verbindungen führt die besondere Umgebung der Cu(II)-Atome in den gemessenen UV/Vis-Spektren zu zwei Absorptionsbanden. Für die Verbindung **rac2** können die beiden Banden bei (330 und 380 nm) dem $\sigma(S) \rightarrow Cu(II)LMCT$ - und dem $\pi(S) \rightarrow Cu(II)LMCT$ -Übergang zugeordnet werden.¹⁹⁶

Bei mehrkernigen gemischtvalenten Cu-Komplexen treten neben den aufgeführten Absorptionen noch weitere Banden auf, die von den Wechselwirkungen der thiolatverbrückten Cu(I)-Ionen mit Cu(II)-Einheiten stammen.

Die weiteren Absorptionsbanden können im Einzelnen durch folgende Wechselwirkungen beschrieben werden:

- Drei- und/oder Vierfach-Koordination der Cu(I)-Ionen
- Koordination durch terminale oder verbrückende Thiolatfunktionen
- Variable Koordinationsumgebung für Cu(I)-Ionen
- Mögliche Cu(I)-Cu(II)-Wechselwirkungen über die Thiolatfunktion oder durch den Raum.

Diese vielen Absorptionsmöglichkeiten erschweren die Auswertung der gemessenen Daten, so dass eine genaue Zuordnung der Banden nur mittels genauer theoretischer Berechnungen möglich ist. STIBRANY konnte 2002 anhand von Berechnungen die verschiedenen Absorptionslagen für fünfkernige gemischtvalente Cu($N_2^R S_2$)-Komplexe **R,R-7** und **rac-6** voraussagen und identifizieren (s. Abb. V-24).¹⁹⁶

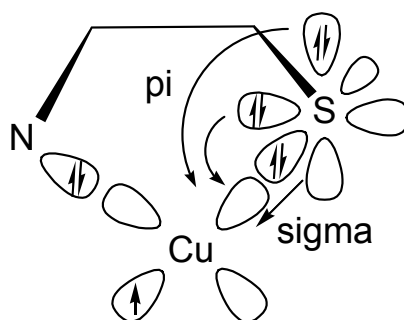


Abb. V-24: Darstellung einer d -Orbital Wechselwirkung wie sie in den Cu(II) $N_2 S_2$ -Komplexen gefunden wird.¹⁹⁶

²⁰³ S.E. Shadle, J.E Penner-Hahn, J.H. Schugar, B. Hedman, K.O. Hodgson, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 767.

Für die isostrukturellen Verbindungen $[\text{Cu}_3(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**31**); $\text{X} = \text{Br}$ (**32**)) sind vier Absorptionsbanden zu erkennen (s. Abb. V-24; UV/Vis-Spektren **31**). Die breite Bande bei 607 nm ($\epsilon = 2800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) kann dem LF-Übergang der $\text{cis-Cu}^{\text{II}}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2)$ -Einheit zugeordnet werden. Ähnliche Absorptionswerte werden für die Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{NHCH}_2)_2]$ (620 nm; $\epsilon \approx 4000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) gefunden.¹⁹⁴ Dieser niedrige Energiewert kann mit der Koordination von Cu(I)-Ionen an die Thiolatfunktion der $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_2)$ -Einheiten erklärt werden. Die Absorption bei 433 nm ($\epsilon = 2900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) kann dem Übergang der $\sigma(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})\text{-LMCT}$ und/oder $\pi(\text{S}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})\text{LMCT}$ zugeordnet werden (s. Abb. V-25).

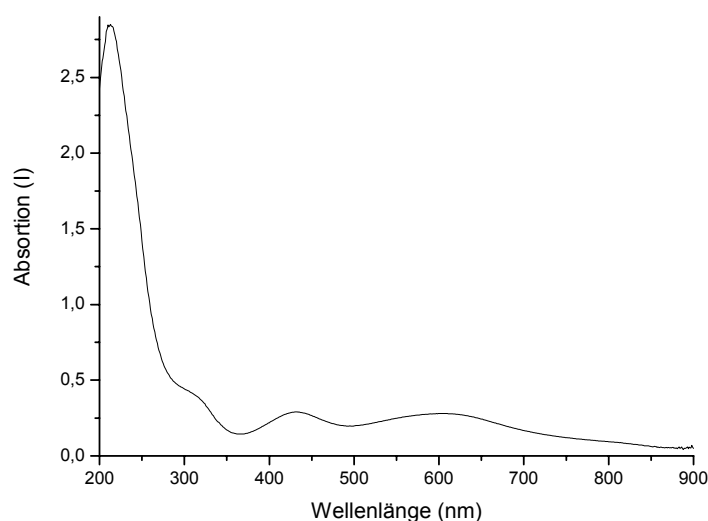


Abb. V-25: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Cu}_3(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{Cl}_5]$ (**31**).

Die Schulter bei 310 nm lässt sich dem Übergang $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{S}_{(\text{tetraedrisch})}(\text{MLCT})$ zuordnen, da diese Absorptionswerte gut mit gefundenen Banden im Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}_5(\text{SAd})_6]^{-1}$ ($\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{S}_{(\text{linear})}(\text{MLCT})$: 273 nm; $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{S}_{(\text{trigonal})}(\text{MLCT})$: 300 nm) korrelieren.²⁰⁴ Die Koordinationserhöhung zu einer tetraedrischen Umgebung sollte mit einer Rotverschiebung einhergehen. Die energiereichste Bande bei 212 nm ($\epsilon = 28500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) kann dem Elektronenübergang $\sigma(\text{N}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})(\text{LMCT})$ zugewiesen werden.

²⁰⁴ K. Fujisawa, S. Imai, N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 168.

V.5.2.3 Zeitabhängige UV/Vis-Messung der Komplexe 31 und 32

Bei der Oxidation des vierkernigen $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2]$ -Komplexes (**29**) mit mehrfach halogenierten Methanderivaten kann die Reaktion mittels UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt werden. Durch die Ausbildung von zwei charakteristischen Absorptionsbanden bei ~ 440 und 610 nm können sogar Aussagen über die Reaktionsordnung bei Raumtemperatur gemacht werden. Da sich während der partiellen Oxidation ein isosbestischer Punkt bei 377 nm ausbildet, kann von einem einheitlichen und quantitativen Reaktionsverlauf ausgegangen werden (s. Abb. V-26).

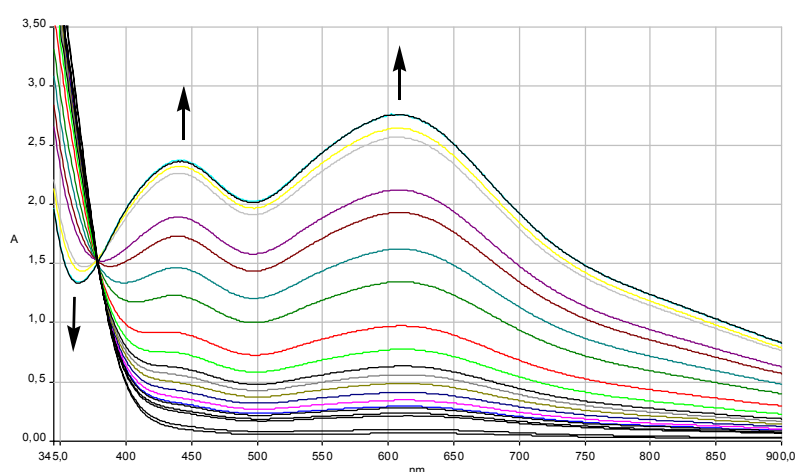


Abb. V-26: Zeitaufgelöste UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von **31**.

Die ermittelten Absorptionswerte und die dazugehörige Reaktionsordnungen für die Verbindungen **30** und **31** sind im Bezug auf die Bande bei 610 nm in den Tabellen V-17 und V-18 aufgelistet.

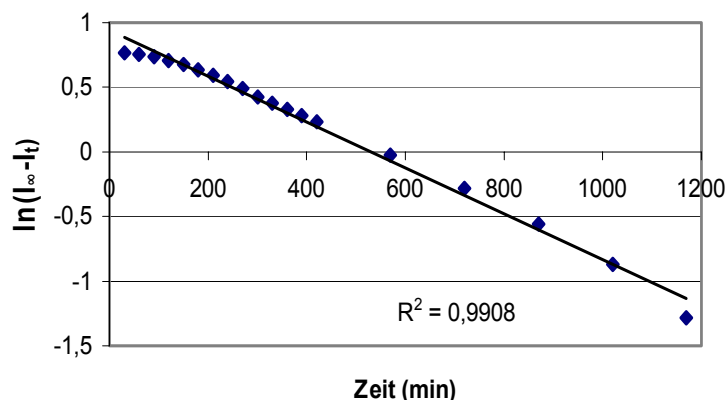
Tab. V-17: Ausgew. Messdaten der zeitaufgelösten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von **31**.

Zeit: [min]	Absorption: [I]	$\ln(I_\infty) - \ln(I_t)$
0	0,29426	0,8897
120	0,34527	0,8681
240	0,41157	0,8403
360	0,48792	0,8068
480	0,56165	0,7734
600	0,63347	0,7397
720	0,7038	0,7055
840	0,77538	0,6700
960	0,87457	0,6174
1080	0,97332	0,5627
2280	1,62317	0,1004
3480	2,1206	-0,4974

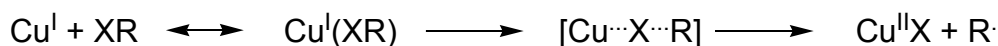
$R^2 = 0,9881$
 Zeit (min)

Tab. V-18: Ausgew. Messdaten der zeitaufgelösten UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen von **32**.

Zeit: [min]	Absorption: [I]	$\ln(I_{\infty}) - \ln(I_t)$
0	0,0041	0,7814
30	0,0186	0,7747
60	0,0456	0,7621
90	0,0872	0,7426
120	0,1457	0,7143
150	0,2139	0,6804
180	0,2899	0,6411
210	0,3712	0,5973
240	0,4584	0,5482
270	0,5502	0,4936
300	0,6490	0,4315
330	0,7229	0,3822
360	0,7887	0,3363
390	0,8550	0,2878
420	0,9201	0,2378
570	1,2048	-0,0164
720	1,4305	-0,2771
870	1,6146	-0,5553
1020	1,7663	-0,8623
1170	1,9093	-1,2758



Bei der Oxidation, die zur Bildung der achtkernigen gemischtvalenten Cu-Komplexe **31** und **32** führt, erkennt man, dass beide Reaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgen. Dies stimmt gut mit der in Abb. V-27 dargestellten mechanistischen Annahme überein.²⁰⁵


Abb. V-27: Reaktionsschema Oxidation von Cu^{I} mittels Alkylhalogeniden.²⁰⁵

Danach koordiniert das überschüssige Alkylhalogenid über ein freies Elektronenpaar schwach an ein Cu^{I} -Zentrum. Der gebildete Komplex reagiert nun über einen *inner-sphere*-Mechanismus zu einem Cu^{II} -Halogenidkomplex und einem organischem Radikal. Die vermutlich rein organischen Folgeprodukte dieser Radikale konnten nicht identifiziert werden. Das am Cu^{II} -Atom koordinierte Halogenid wird vermutlich in einem Teilschritt an die im mehrkernigen Komplex verbliebenen Cu^{I} -Atome weitergegeben

Der vorgeschlagene Mechanismus steht in Übereinstimmung mit der beobachteten Reaktion 1. Ordnung, da die Konzentration des Alkylhalogenids, welches im großen Überschuss vorliegt, konstant ist und somit nicht in die Reaktionsordnung eingeht (Reaktion pseudo-erster

²⁰⁵ B. Luchese, K.J. Humphreys, D.-H. Lee, C.D. Incavito, R.D. Sommer, A.L. Rheingold, K.D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5987.

Ordnung). Durch weitergehende Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die partielle Oxidation von Cu(I)-Ionen in den verschiedenen $\text{Cu(I)(N}_2^R\text{S}_2\text{)}$ -Komplexen von der Art des verwendeten (N_2^RS_2) -Liganden abhängt.

Der Komplex **32** konnte auf zwei verschiedenen Reaktionswegen dargestellt werden. Der erste Weg ging von der reinen Substanz aus, die in einem mehrfach halogenierten Lösungsmittel unter Ausschluss von Sauerstoff gelöst wurde. Im zweiten Reaktionsweg wurde die Ausgangsverbindung **29** in abs. THF gelöst und mit NaBr versetzt. Diese hellgelbe Reaktionslösung wurde für kurze Zeit Triplett-Sauerstoff ausgesetzt, und es bildete sich die schon vorher beschriebene achtkernige Verbindung **32**.

Bei der Verwendung eines (N_2^RS_2) -Liganden, bei dem die Propylenkette zwischen den Aminfunktionen um eine Methylengruppe verringert wurde, konnte unter Verwendung von NaI in der Reaktionslösung der neuartige zehnkernige gemischtvalente Komplex **33** dargestellt werden (vgl. Kap. V.5.2). Es wurde auf eine kinetische Untersuchung verzichtet, da nach Zuführen des Sauerstoffs sich die Reaktionslösung spontan dunkel färbte.

Weitere Untersuchungen mit einem vierkernigen Cu(I)-Komplex $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{H}})_2]$ führten bei beiden Reaktionswegen zu keinen charakterisierbaren Produkten. Bei der Umsetzung mit CDCl_3 konnte der zuvor beschriebene Reaktionsverlauf anhand der sich bildenden Absorptionsbanden bei 435 und 631 nm verfolgt werden (vgl. Abb. V-28).

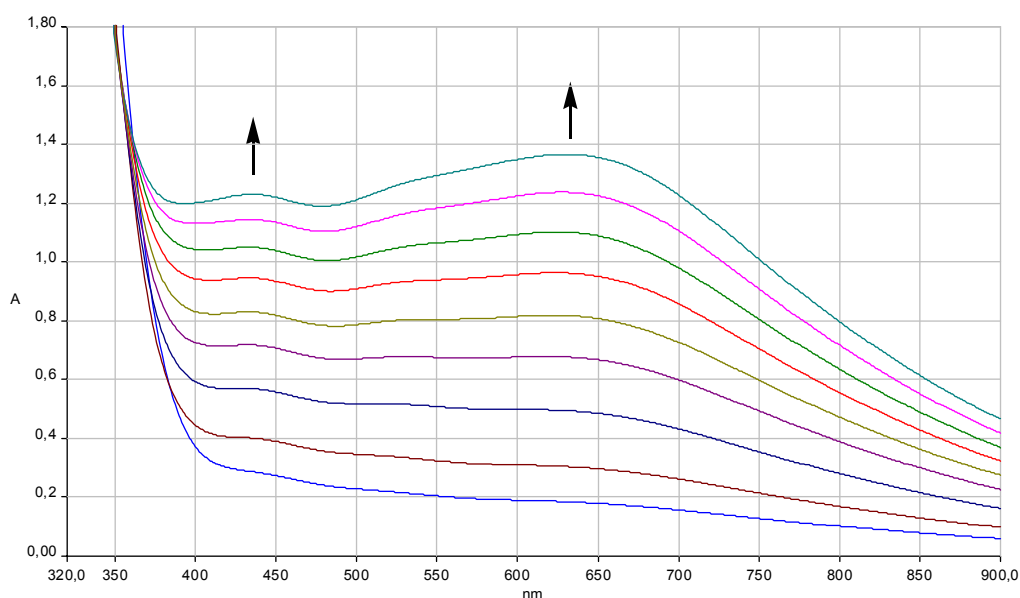


Abb. V-28: Zeitaufgelöste UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{H}})_2]$.

VI. Experimenteller Teil

VI.1 Allgemeine Bemerkungen zum experimentellen Teil

Die Präparation und Handhabung aller Verbindungen erfolgte, wenn nicht anders bemerkt, unter streng anaeroben und wasserfreien Bedingungen mittels Schlenk- und Hochvakuum-Techniken²⁰⁶ oder unter Verwendung von Inertgas-Handschuhboxen.^{207,208} Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung in Anlehnung an Standardmethoden getrocknet, unter Inertgasatmosphäre destilliert und entgast.^{208,209} Dabei wurde das entsprechende Lösungsmittel in der Regel 24 h über den in Tab. -1 angegebenen Trocknungsmitteln unter Rückfluß erhitzt.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
MeCN	a) CaH ₂ b) 1. P ₄ O ₁₀ , 2. FeI ₂
CH ₂ Cl ₂	CaH ₂
Et ₂ O, THF, Diisopropylether	Na/K/Benzophenon
n-Hexan	Na/K
Toluol	Na
EtOH/ MeOH	Mg

Tab.VI-1: Trocknungsmittel für die verwendeten Lösungsmittel. a) und b) wurde je nach Anspruch alternativ angewendet.

Toxizität und Entsorgung: Da das Gefahrenpotential der neu synthetisierten (häufig in unpolaren Lösungsmitteln gut löslichen, schwermetallhaltigen) Verbindungen schwer einzuschätzen ist, sollten sie mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Von dem stark basischen Liganden *btmcp* gehen Verätzungsgefahren aus. Ferner hat sich die Verbindung als leicht brennbar erwiesen. Aufgrund der bekanntermaßen sensibilisierenden und teilweise karzinogenen Eigenschaften Ni-haltiger Verbindungen ist ein entsprechend sorgsamer Umgang mit dem verwendeten Ni-Salzen und den Verbindungen erforderlich. Der Umgang mit Kohlenmonoxid und Metallcarbonylen erfordert angemessene Vorkehrungsmaßnahmen (CO-Detektor).

²⁰⁶ A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1964**. In diesem Buch beschreibt Stock neben seinen Untersuchungen von Boranen, die von ihm erfundene „vacuum-line technique“.

²⁰⁷ D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, N. Y., **1986**.

²⁰⁸ R. J. Errington, *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*, Chapman & Hall, 1st Ed., London, **1997**.

²⁰⁹ W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**.

VI.2 Analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren der Verbindungen wurden, wenn nicht anders erwähnt, mit einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer detektiert (Meßköpfe BB und Diff. 30). Die Signale der Restprotonen der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel bei 297 K wurden als interner Standard verwendet [bei CDCl_3 auf 7.240 ppm (^1H) bzw. 77.00 ppm (^{13}C) kalibriert]. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von DEPT-90- bzw. DEPT-135-Messungen (bei wichtigen Signalen angegeben),²¹⁰ sowie der $^1\text{H}^1\text{H}$ - und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ -COSY-Spektroskopie. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen WinNMR (Bruker) und MestRe-C.²¹¹ Die NMR-Röhrchen (WILMAD-527-PP) wurden in einer Inertgas-Box mit homogenen Lösungen der Verbindungen in getrockneten deuterierten Lösungsmitteln (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3CN) befüllt. Die Multiplizitäten der ^1H -NMR-Signale werden wie folgt bezeichnet: *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *q* (Quartett), *qi* (Quintett), *sx* (Sextett), *h* (Heptett), *str.d* (strukturiertes Dublett), *'d'* (linienverbreitertes Dublett bzw. pseudo-*d*), * (Zuordnung ist austauschbar).

IR/FIR-Spektroskopie: Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Bruker IFS-66v-Spektrometers. Je nach Wellenzahlenbereich sind Strahlenteiler aus KBr (IR) und Mylarfolie [6 μm] (FIR) verwendet worden. Die Präparation der Proben erfolgte im allgemeinen unter strikt anaeroben Bedingungen (Inertgas-Box). Entsprechend des zu untersuchenden Wellenzahlenbereiches wurden PE- (FIR) bzw. KBr-Presslinge (IR) der festen Verbindungen hergestellt. Alle Spektren wurden als Einkanalspektren aufgenommen, wobei täglich der Hintergrund des Press- und Trägermaterials neu bestimmt wurde. Die Spektrenauswertung erfolgte mit einem OPUS-Software-Paket (OPUS-NT Version 2.05) und in der Regel erfolgte eine Grundlinienkorrektur. Die Intensität der Schwingungen (Stärke der Absorption) wird mit *vs* ($\geq 90\%$ Abs.), *s* (70-90 % Abs.), *m* (30-70% Abs.), *w* (10-30% Abs.) und *vw* ($\leq 10\%$ Abs.) gekennzeichnet.

Raman-Spektroskopie: Die Messung der Raman Spektren erfolgte an dem Gerät Bruker RFS 100/S [Anregungsquelle: Nd-YAG-Laser (1064 nm), Strahlenteiler CaF_2]. Die Proben wurden in kristalliner oder flüssiger Form unter anaeroben Bedingungen in eine Glaskapillare eingebracht, die anschließend zugeschmolzen wurde. Die weitere Spektrenauswertung und -bearbeitung erfolgte analog zu der der IR-Spektren.

²¹⁰ DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer): Selektion der ^{13}C -Resonanzen nach Signalmultiplizitäten: DEPT-135: CH -, CH_3 -Gruppen positiv, CH_2 -Gruppen negativ. DEPT-90: CH -Gruppen positiv. S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger, *150 and More Basic NMR Experiments*, Wiley-VCH, 2nd Ed., Weinheim **1998**, S. 180 ff.

²¹¹ MestRe-C 3.9.9, **2004**, <http://qobruce.usc.es/jsigroup/MestRe-C/MestRe-C.html>.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 40-Spektrometer aufgenommen. Raumtemperaturmessungen erfolgten in Zweistrahltechnik, wobei das Lösungsmittel in einer Quarzküvette als Referenz zur gelösten Probe in einer analogen Küvette diente.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden in den Zentralen Analytik der Universitäten Duisburg unter Verwendung des Elementaranalysators Carlo Erba (Modell 1106) durchgeführt. C,H,N-Bestimmungen erfolgten nach Pregl und Dumas (Chromatographiesäule Porapeak QS / WLD). S-Bestimmungen erfolgten in Form von SO₂ (WO₃-Katalysator). Genauigkeiten: C $\pm$ 0.2 %, H $\pm$ 0.1 %, N $\pm$ 0.1 %, S $\pm$ 0.2 %. Die Einwaage der Substanzen fand an der Luft statt, so dass je nach Luftempfindlichkeit der Substanzen zusätzliche Fehler auftreten können.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Geeignete Einkristalle wurden unter anaeroben Bedingungen unter einer Silikonölschicht präpariert und mit Schliffett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt. Während der Messung befand sich der Kristall im kalten Abdampf-Stickstoffstrom bei 150 K. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler) registriert. Aus einer ersten Rotationsaufnahme wurden 10 Reflexe ausgemessen und ihre Position anschließend verfeinert. Daraus konnten eine erste Orientierungsmatrix sowie vorläufige Gitterkonstanten berechnet werden. Anschließende Achsaufnahmen dienten der Überprüfung der Symmetrie und der Qualität des Kristalls. Die endgültigen Gitterkonstanten ergaben sich durch Verfeinerung von 18 Hochwinkelreflexen. Die wiederholte Aufnahme eines Referenzreflexes nach jeweils 199 Reflexen diente während der Messung der Kontrolle von Orientierung und Streuvermögen des Kristalls. Die gemessenen Intensitäten wurden nach einer empirischen Absorptionskorrektur durch Lorentz- und Polarisationskorrekturen zu Strukturamplituden reduziert. Die Ermittlung der Raumgruppe erfolgte unter Beachtung systematischer Auslöschungen.²¹²

Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung direkter Methoden. Alle Rechnungen wurden mit dem 'SHELXTL Plus-Programmpaket' (Siemens) durchgeführt. Die erhaltenen Startmodelle konnten durch wiederholte Verfeinerungszyklen (ShelXL97)²¹³ und Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden. Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Atomfaktoren für Neutralatome (Li, K, Mn, Fe, Ni, Pd, Cu,

²¹² T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography*, Volume A (Space-Group Symmetrie), 4. korr. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London **1996**.

²¹³ G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, Germany, **1997**.

Ag, C, Si, N, P, O, S, Se, F, Cl, I) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die – bei Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten – Beiträge der anomalen Dispersion wurden Tabellenwerken entnommen.²¹⁴ Als Maß für die Güte der Anpassung eines Strukturmodells an die Meßwerte dienten die so genannten Residualwerte oder Zuverlässigkeitsfaktoren R bzw. wR_2 (bezogen auf F^2) sowie der „Goodness of Fit“ oder Gütefaktor GOF, die wie folgt definiert sind:²¹⁵

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_0^2)^2}}$$

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_0^2| - |F_c^2|)^2}{n - p}}$$

mit
n = Zahl der Reflexe
p = Zahl der Parameter
 $w = \frac{1}{(\sigma^2(F_0)^2 + (a \cdot p)^2 + (b \cdot p)^2)}$

Tab. VI-2: Definitionen der kristallographischen R-Werte und des GOF.

Der in den Tabellen in Kap. XI. angegebene anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$.

²¹⁴ J. A. Ibers, W. C. Hamilton (Hrsg.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band 4, Kynoch Press, Birmingham **1974**.

²¹⁵ W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner-Studienbücher, 2. Aufl., Stuttgart **1996**, S. 158.

VI.3 Synthese und Charakterisierung von Ausgangsverbindungen

VI.3.1a *HSTipPh* (2,4,6-Tri(isopropyl)-thiophenol) [in Anlehnung an eine Literaturvorschrift]²¹⁶ [236.42 g·mol⁻¹]: Zu einer Suspension von 6 g (0.158 mol) LiAlH₄ in 150 ml THF wird unter Rühren langsam eine Lösung von 16.44 g (0.054 mol) 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid (*Aldrich*) in 80 ml THF getropft. Die Reaktionsmischung wird 8 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend nach Abkühlung durch eine Eis-Kochsalz-Kältemischung (vorsichtig!) mit halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert. Nach vollständiger Auflösung des basischen Niederschlages wird die Mischung 5-mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Fraktionierte Destillation des Rückstandes im Hochvakuum (81 °C/ 0.05 mbar) liefert *HSTipPh* in Form einer farblosen Flüssigkeit. Ausbeute 75 %. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 1.25 (d, ³J = 6.9 Hz, 6 H), 1.27 (d, ³J = 6.9 Hz, 12 H), 2.87 (h, ³J = 6.9 Hz, 1 H), 3.08 (s, 1 H, -SH), 3.51 (h, ³J = 6.9 Hz, 2 H), 7.01 (s, ArH, 2 H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 23.23 (CH₃-C_oH-CH₃), 24.04 (CH₃-C_oH-CH₃), 31.79 (CH₃-C_pH-CH₃), 34.14 (CH₃-C_pH-CH₃), 121.31 (C_{mAr}), 124.28 (C_{ipsoAr}), 147.07 (C_{pAr}), 148.08 (C_{oAr}).

VI.3.1b *KSTipPh* (Kalium-2,4,6-tri(isopropyl)-thiophenolat) [274.51 g·mol⁻¹]: 2.36 g (10 mmol) *HSTipPh* werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.35 g (9 mmol; 10 % Unterschuß) Kalium versetzt. Die Reaktionsmischung wird 8 h unter Rückfluß erhitzt. Die weiße Suspension wird mit 10 ml Diethylether versetzt, um das Thiolat quantitativ zu fällen und filtriert. Der farblose Feststoff wird 3 mal mit je 5 ml Diethylether und n-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 70 %. IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3186vw, 3037w, 2954m, 2924m, 2893m, 2864m, 1765w, 1597w, 1547w, 1460s, 1419s, 1379m, 1358s, 1302m, 1250m, 1221w, 1188vw, 1161m, 1130m, 1099m, 1057s, 1038s, 976m, 939m, 916w, 899w, 877s, 839vw, 810w, 773w, 758m, 687w, 640vs, 552vw, 523w, 482w. Raman (Kapillare, ν [cm⁻¹]): 3034w, 2959vs, 2932m, 2905s, 2865s, 1598m, 1461w, 1445w, 1422vw, 1316w, 1251w, 1131w, 1106w, 1040w, 954w, 913w, 880w, 813vw, 641vw, 614vw, 572w, 524w, 446w, 269w, 176w, 144w, 84w.

²¹⁶ U. A. Opitz, *Dissertation*, Oldenburg, 1993.

VI.3.2a *HSBtmsPh* (2,6-Bis(trimethylsilyl)-thiophenol) [$254.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Das Thiol ist in einer zweistufigen Synthese zugänglich. Zunächst wird das 2-(Trimethylsilyl)-thiophenol hergestellt (a), das dann in einer zweiten Umsetzung zum *HSBtmsPh* in Form farbloser Kristalle (M.P. ca. 25°C) führt (b).²¹⁷

- a) 2-(Trimethylsilyl)-thiophenol: 175 ml Cyclohexan werden mit 18.6 g (0.16 mol) TMEDA und 65 ml (0.162 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 M in Hexan) versetzt. Bei 0°C wird die Mischung tropfenweise mit 8.3 g (0.075 mol) Thiophenol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 24 h gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag auftritt. Die Suspension wird mit 20.4 g (0.185 mol) Chlortrimethylsilan versetzt und weitere 12 h gerührt. Danach werden 25 ml Wasser zugegeben und das Gemisch im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Filtration und Entfernung des Lösungsmittels führt zu einem Rückstand, der in 75 ml MeOH gelöst wird. Die Lösung wird 12 h unter Rückfluß erhitzt und nach Entfernung des Lösungsmittels fraktioniert destilliert. Ausbeute 12 g (81%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 0.43 (s, 9 H, SiCH_3), 3.53 (s, 1 H, SH), 7.18 (dt, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-H_p), 7.21 (dt, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ 1 H, Ar-H_m), 7.33 (dd, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-H_o), 7.47 (dd, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 1 H, Ar-H_m); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): -0.6 (Si-CH_3), 125.1 ($\text{C}_p\text{-Ar}$), 131.4 ($\text{C}_m\text{-Ar}$, $\text{C}_o\text{-Ar}$), 134.9 ($\text{C}_m\text{-Ar}$), 136.9 (C_{ipsoAr}), 139.5 ($\text{C}_o\text{-Ar}$).
- b) (2,6-Bis(trimethylsilyl)-thiophenol): Eine Mischung von 10.9 g (60 mmol) 2-(Trimethylsilyl)-thiophenol und 9 ml (60 mmol) TMEDA werden bei -10°C tropfenweise mit 48 ml (120 mmol) einer *n*-Butyllithiumlösung (2.5 M in Hexan) versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung 24 h bei RT gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag auftritt. Nach Zugabe weiterer 75 ml Hexan wird die Mischung weitere 6 h gerührt. Nach Abkühlen der Suspension auf -78°C wird diese tropfenweise mit 13 g (120 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt. Anschließend wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in 75 ml MeOH aufgenommen und 15 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird vom MeOH befreit und im Hochvakuum

²¹⁷ E. Block, V. Eswarakrishnan, M. Gernon, G. Ofori-Okai, C. Saha, K. Tang, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 658.

fraktioniert destilliert (92-120 °C/ 0.05 mbar). Ausbeute 9.1 (60%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 0.45 (s, 18 H, SiCH₃), 3.55 (s, 1 H, SH), 7.24 (t, 1 H, Ar-H_p), 7.52 (d, 2 H, Ar-H_m).

VI.3.2a *KStmsPh* (Kalium-2-trimethylsilyl-thiophenolat) [220.45 g·mol⁻¹]: Die Herstellung erfolgt analog zu VI.3.1b, jedoch sollte das Volumen der Reaktionsmischung zur Steigerung der Ausbeute vor der Zugabe von Diethylether auf 1/3 verringert werden. Ausbeute 75 %.

VI.3.2b *KSBtmsPh* (Kalium-2,6-bis(trimethylsilyl)-thiophenolat) [292.63 g·mol⁻¹]: Die Herstellung erfolgt analog zu .3.1b, jedoch sollte das Volumen der Reaktionsmischung zur Steigerung der Ausbeute vor der Zugabe von Diethylether auf 1/3 verringert werden. Ausbeute 72 %. IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3097w, 3024m, 2949m, 2893m, 2445w, 1936m, 1894vw, 1855vw, 1755vw, 1728vw, 1579vw, 1545m, 1404m, 1334s, 1236s, 1196m, 1107s, 1047s, 1020s, 970w, 829vs, 760vs, 731s, 677s, 617s, 515w, 474m, 444m. Raman (Kapillare, ν [cm⁻¹]): 3100m, 3025w, 2952s, 2894vs, 1546m, 1411vw, 1334vw, 1224w, 1199w, 1129m, 1104w, 1048m, 1023w, 736w, 678w, 628vs, 476m, 445vw, 348w, 312vw, 254w, 206m, 125s, 82m.

VI.3.3a *HSePh* (Selenophenol) [157.07 g mol⁻¹]: Zu einer Suspension aus 200 ml THF und 24 g (1.00 mol) Magnesiumspänen tropft man langsam xx ml (1.01 mol) Brombenzol hinzu, so das die Reaktion leicht siedet. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zu der kalten Lösung gibt man in kleinen Portionen xx.x g (1.00 mol) schwarzes Sellen. Die Suspension wird für 2h gerührt und danach mit 150 g Eis versetzt. Anschliessend wird die Lösung mit konz. HCl angesäuert und die wässrige Phase mit 2x 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert (xx °C/ 15 mbar). Ausbeute x.x g (xx%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 7.21 – 7.25 (m, 1 H, Ar-H_p), 7.44 - 49 (m, 4 H, Ar-H_m, Ar-H_o); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 124.5 (C_{pAr}), 126.5 (C_{oAr}), 129.3 (C_{mAr}), 132.7 (C_{ipsoAr}).

VI 3.3b *NaSePh* (Natrium-selenophenolat) [179.05 g·mol⁻¹]: 1.57 g (10 mmol) *HSePh* werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.24 g (10 mmol) Natriumhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach beendeter heftiger Reaktion 10 min bei RT gerührt. Die weiße Suspension wird mit 10 ml Diethylether versetzt, um das Thiolat quantitativ zu fällen und filtriert. Der farblose Feststoff wird 3 mal mit je 5 ml Diethylether und n-Hexan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute 90 %.

VI.3.5 *o*-PhS₂H₂ (*ortho*-Dithiobrenzchatechin) [142.23 g mol⁻¹]: 200 ml Cyclohexan werden mit 19.0 g (0.163 mol) TMEDA und 100 ml (0.16 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Bei 0° C wird die Mischung tropfenweise mit 8.0 g (0.073 mol) Thiophenol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung 24 h gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag auftritt. Zu der Suspension werden 5.0 g [0.16 mol) subl. Schwefel gegeben, die nun gelbe Suspension wird für weitere 12 Stunden bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel bei verminderten Druck abgezogen und der Rückstand in 200 ml THF abs. gelöst. Die Produkt-Lösung wird bei 0 °C zu einer Suspension aus 200 ml THF abs. und 3.0 g (0.08 mol) LiAlH₄ langsam zugetropft, nach beendeter Zugabe wird die Suspension für 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das nicht umgesetzte LiAlH₄ wird mit einer 2M HCl-Lösung neutralisiert, und die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden jeweils mit 5% HCl (2 x 100 ml) und 150 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert destilliert (65-66 °C/ 0.1 mbar). Ausbeute 9.1 (88 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 3.74 (s, 2 H, SH), 7.22 (dd, ³J = 5.9, 3.7 Hz 2 H, Ar-H_p), 7.51 (dd, ³J = 5.9, 3.7 Hz 2 H, Ar-H_o); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 126.6 (C_{mAr}), 130.9 (C_{oAr}), 131.0 (C_{ipsoAr}). IR (KBr-Platten, ν [cm⁻¹]): 3053w, 3003vw, 2967vw, 2951vw, 2924vw, 2866vw, 2852vw, 2555w, 2536m, 1473m, 1450vs, 1427s, 1406m, 1400m, 1363w, 1265m, 1159w, 1126m, 1113m, 1041m, 1005w, 972w, 926m, 854w, 742vs, 700w, 690w, 658m, 503vw, 465vw, 430m, 437vw.

VI.3.6 [Cu(MeCN)₄][PF₆] (Tetrakisacetonitrilkupfer(I)-hexafluorophosphate: [372.05 g·mol⁻¹]:²¹⁸ 1 g Cu₂O wird in 15 ml MeCN suspendiert und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit HPF₆ versetzt, bis sich die rote Reaktionsmischung entfärbt. Nach Zugabe von 50 ml Diethylether zum Filtrat fällt [Cu(MeCN)₄][PF₆] sofort aus. Der Niederschlag wird zweimal mit dest. Wasser und Diethylether umkristallisiert, bis das Produkt keine blauefärbung mehr aufweist. Der weiße Feststoff wird im Hochvakuum bei RT für 4 Stunden getrocknet. Raman (Kapillare, ν [cm⁻¹]): 3009vw, 2944s, 2275vs, 1369w, 938w, 765vw, 396w, 232vw, 157vw.

²¹⁸ R. Uson, A. Laguna, W. Laguna, B.R. Manzano, P.G. Jones, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 839.

VI.3.7 $C_3H_6(N=C(NMe_2)_2)_2$ Bistetramethylguanidin btmgp [270.42 g·mol⁻¹].²¹⁹

28 ml (0.28 mol) 1,3-Dibrompropan (Aldrich) werden bei RT mit 200 ml (1.6 mol) frisch destilliertem 1,1',3,3'-Tetramethylguanidin (Aldrich) versetzt und 12 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Tetramethylguanidin im Vakuum abdestilliert und für die Regeneration aufbewahrt. Der gelbbraune Rückstand wird mit einer frisch hergestellten Na-Ethanolat-Lösung [13 g Na (0.56 mol) / 140 ml THF/ 140 ml EtOH] versetzt und im Ultraschallbad bei 50 °C behandelt, bis sich eine feinverteilte Suspension (weißer Feststoff in gelber Lösung) gebildet hat. Nach Absetzen des NaBr (12 h), wird die überstehende gelbe Lösung vorsichtig abpipettiert und von den Lösungsmitteln (EtOH/ THF) befreit. Durch fraktionierte Destillation mittels Spaltrohrkolonne resultiert **1** als leuchtend gelbes Öl (109 °C/ 0.01 mbar). Ausbeute 30.4 g (40 %). IR (Si-Platten, ν [cm⁻¹]): 2994m, 2931s, 2913s, 2870vs, 2836s, 2799m, 1622vs, 1494m, 1451m, 1363vs, 1310w, 1234m, 1184w, 1135s, 1108w, 1092w, 1062m, 1025w, 1011m, 984w, 957w, 913m, 881w, 810w, 746m, 725w, 648w, 577m, 501w, 436vw. Raman (Kapillare, ν [cm⁻¹]): 3112vw, 2996m, 2934vs, 2905vs, 2884vs, 2838vs, 2791m, 1627m, 1494w, 1445m, 1409w, 1362vw, 1285vw, 1146vw, 1108vw, 1065vw, 919vw, 747vw, 730w, 576w, 551vw, 365w, 250vw. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 1.67 (qi, 2 H, ³J_{ab} = 6.72 Hz, H_a), 2.56 (s, 12 H, *H_{c/d}), 2.65 (s, 12 H, *H_{e/f}), 3.1 (t, 4 H, ³J_{ab} = 6.72 Hz, H_b). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 35.38 (C_a), 38.611 (*C_{c/d}), 39.38 (*C_{e/f}), 47.37 (C_b), 159.62 {[(CH₃)₃N]₂-C-N}.

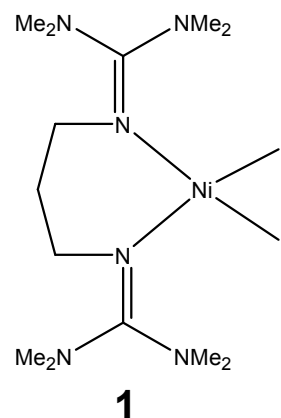
²¹⁹ S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, J. Chem. Soc., Dalton Trans., **2000**, 3473.

VI.4 Synthese und Charakterisierung der diskutierten Verbindungen

VI.4.1 **[NiCl₂(btmgp)] (A)** [400.02 g·mol⁻¹]: 130 mg (1.00 mmol) NiCl₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 300 mg (1.11 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 60 min bei Siedehitze gerührt. Die entstehende blaue Suspension wird anschließend heiß filtriert (Faltenfilter). Das heiße Filtrat läßt man langsam auf RT abkühlen, dabei bilden sich blaue Kristalle. Ausbeute 361 mg (90 %). Anal. ber. für C₁₃H₃₀Cl₂N₆Ni: C, 39.03; H, 7.56; Cl, 17.73; N, 21.01; Ni, 14.67 %. Gef.: C, 39.28; H, 7.60; N, 21.00 %. IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3003w, 2927m, 2914m, 2891m, 2856m, 2827w, 2806w, 2777w, 1616w, 1552vs, 1537s, 1477m, 1466m, 1439m, 1421s, 1396s, 1358m, 1346m, 1238m, 1196w, 1161m, 1153m, 1120w, 1101w, 1088w, 1076w, 1066w, 1036m, 997w, 943m, 916m, 903w, 843w, 779m, 725w, 661vw, 644vw, 627vw, 619vw, 611vw, 577w, 530w, 511vw, 469vw, 453vw. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 342(939), 550(86), 632(96).

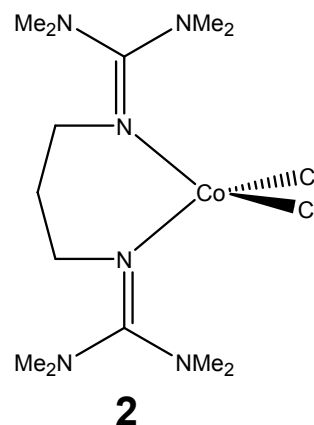
VI.4.2 **[NiBr₂(btmgp)] (B)** [488.92 g·mol⁻¹]: 219 mg (1.00 mmol) NiBr₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 300 mg (1.11 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 60 min bei Siedehitze gerührt. Die entstehende blaue Suspension wird anschließend heiß filtriert (Faltenfilter). Das heiße Filtrat läßt man langsam auf RT abkühlen, dabei bilden sich blaue Kristalle. Ausbeute 452 mg (93 %). Anal. ber. für C₁₃H₃₀Br₂N₆Ni: C, 31.94; H, 6.18; Br, 32.69; N, 17.19; Ni, 12.00 %. Gef.: C, 32.21; H, 6.30; N, 16.86 %. IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 3001vw, 2925m, 2914m, 2889m, 2856w, 2827w, 2806w, 2775vw, 1549vs, 1479m, 1466m, 1439m, 1421m, 1396s, 1356m, 1344m, 1236m, 1194w, 1161m, 1157m, 1119w, 1086w, 1066w, 1036m, 997vw, 943m, 914w, 843vw, 779m, 725vw, 577w, 509vw, 411w. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 366(1046), 562(146), 656(175).

VI.4.3 **[NiI₂(btmgp)] (1)** [582.92 g·mol⁻¹]: 313 mg (1.00 mmol) NiI₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 300 mg (1.11 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 60 min bei Siedehitze gerührt. Die entstehende dunkelgrüne Suspension wird anschließend heiß filtriert (Faltenfilter). Das heiße Filtrat läßt man langsam auf RT abkühlen, dabei bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 511 mg (88 %). Anal. ber. für C₁₃H₃₀I₂N₆Ni: C, 26.79; H, 5.19; I, 43.54; N, 14.42; Ni, 10.07 %.



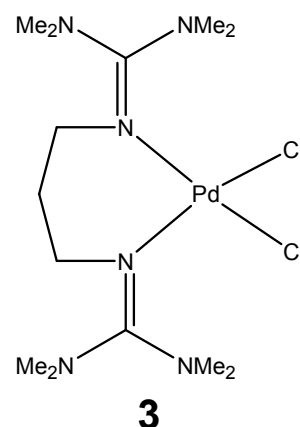
IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2999vw, 2924m, 2914w, 2887w, 2854w, 2825vw, 2804vw, 2773vw, 1539vs, 1473m, 1464m, 1439m, 1419m, 1394s, 1356m, 1342m, 1236w, 1192vw, 1159m, 1151m, 1115vw, 1097vw, 1084w, 1065w, 1034m, 941w, 912w, 843vw, 779m, 577vw, 526vw, 507vw. **UV/Vis** (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 292, 358(924).

VI.4.4 [CoCl₂(btmgp)] (2) [$400.27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 130 mg (0.50 mmol) CoCl₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 140 mg (0.52 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt. Die entstehende dunkelblaue Lösung wird anschließend heiß filtriert (Faltenfilter). Das heiße Filtrat läßt man langsam auf RT abkühlen, dabei bilden sich dunkelblaue Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 181 mg (91 %). **Anal.** ber. für C₁₃H₃₀Cl₂N₆Co: C, 34.87; H, 6.75; Cl, 15.84; N, 18.77; Co, 23.77 %. **IR** (KBr, ν [cm^{-1}]): 3000w, 2931m, 2882w, 2804vw, 1550vs, 1469w, 1454m, 1423m, 1393m, 1361w, 1349w, 1283vw, 1261w, 1239w, 1188w, 1163m, 1127m, 1098m, 1089m, 1067m, 1040m, 1005w, 959w, 920w, 906vw, 860w, 843w, 803w, 776w, 762vw, 743vw, 717vw, 699w, 632vw, 580vw, 538vw, 515w, 486vw, 462vw, 424vw. **UV/Vis** (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 387(530), 435(548).



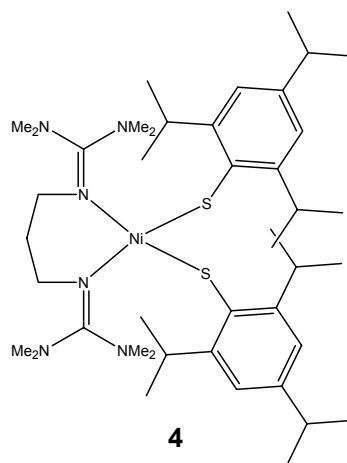
VI.4.5 [PdCl₂(btmgp)] (3) [$446.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 177 mg (0.50 mmol) PdCl₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 140 mg (0.52 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt. Die entstehende orangebraune Lösung wird anschließend heiß filtriert (Faltenfilter). Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abgezogen. Umkristallisation aus THF/ Diisopropylether (Diffusion) ergibt orange Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 208 mg (92 %).

Anal. ber. für C₁₃H₃₀Cl₂N₆Pd*2MeCN: C, 38.54; H, 6.85; Cl, 15.84; N, 21.15; Pd, 23.77 %. Gef.: C, 39.82; H, 7.70; N, 21.29 %. **IR** (KBr, ν [cm^{-1}]): 3000w, 2931m, 2882w, 2804vw, 1550vs, 1469w, 1454m, 1423m, 1393m, 1361w, 1349w, 1283vw, 1261w, 1239w, 1188w, 1163m, 1127m, 1098m, 1089m, 1067m, 1040m, 1005w, 959w, 920w, 906vw, 860w, 843w, 803w, 776w, 762vw, 743vw, 717vw, 699w, 632vw,

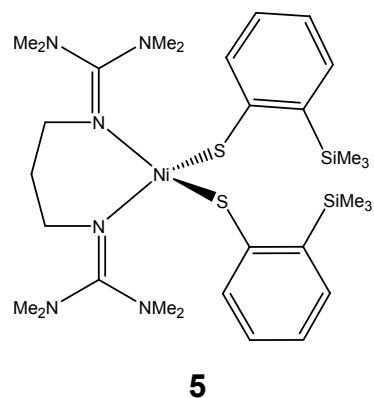


580vw, 538vw, 515w, 486vw, 462vw, 424vw. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 387(530), 435(548).

VI.4.6 **[Ni(*btmgp*)(*STip*)₂] (4)** [$798.49\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 220.0 mg (1.01 mmol) NiBr₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 280 mg (1.04 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt bis sich eine intensivblaue Lösung bildet. Diese Lösung wird unter starkem Rühren mit einer Suspension von 550.0 mg (1.00 mmol) Kaliumtriisopropylthiophenolat in 5 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Siedehitze gerührt, wobei ein Farbumschlag nach rotbraun erfolgt, anschließend wird heiß filtriert (Faltenfilter). Die Lösungsmittel werden unter verminderten Druck abgezogen. Umkristallisation aus THF/Diisopropylether (Diffusion) ergibt braune Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 522 mg (65 %). Anal. ber. für C₄₃H₇₆N₆NiS₂: C, 46.56; H, 9.58; N, 10.51; Ni, 7.34; S, 8.02 %. Gef.: C, 52.98; H, 9.17; N, 13.22 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 332.

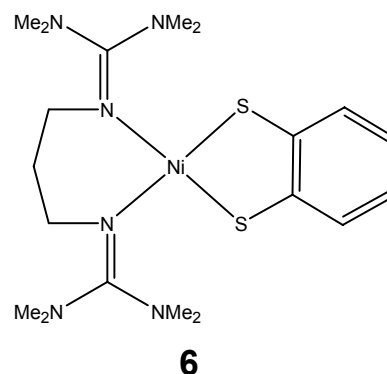


VI.4.7 **[Ni(*btmgp*)(*StmsPh*)₂] (5)** [$690.29\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 220.0 mg (1.01 mmol) NiBr₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 280 mg (1.04 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt bis sich eine intensivblaue Lösung bildet. Diese Lösung wird unter starkem Rühren mit einer Suspension von 440.0 mg Kaliumtrimethylsilylthiophenolat in 5 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Siedehitze gerührt, wobei ein Farbumschlag nach tiefrot erfolgt, anschließend wird heiß filtriert (Faltenfilter). Die Lösungsmittel werden unter verminderten Druck abgezogen. Umkristallisation aus THF/n-Hexan (Diffusion) ergibt rote Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 586 mg (85 %). Anal. ber. für C₃₁H₅₆N₆NiS₂Si₂: C, 53.05; H, 9.48; N, 11.97; Ni, 8.48; S, 9.14; Si 8.12 %. Gef.: C, 52.86; H, 8.30; N, 12.00 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3046w, 3030w, 2998vw, 2935m, 2891m, 2855w, 2801w, 1561vs, 1520m, 1453m, 1441m, 1423m, 1412m, 1390m, 1337w, 1255m, 1237m, 1156w, 1139w, 1125w,

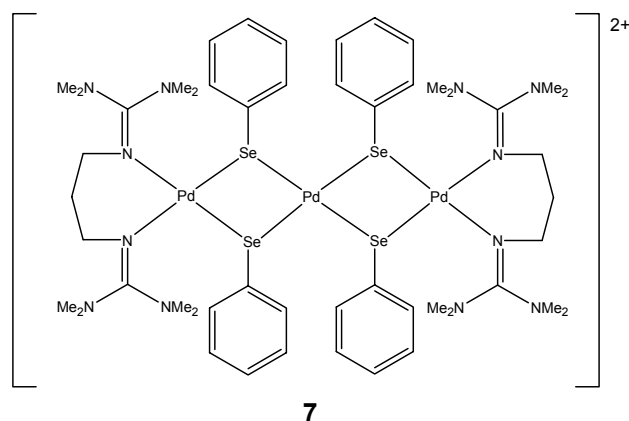


1102m, 1087w, 1064w, 1048w, 1034m, 999w, 957w, 925vw, 903w, 849m, 836m, 745m, 728w, 718w, 683w, 618w, 573vw, 545vw, 445vw. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 368, 462(1455), 515(1473), 708(196).

VI.4.8 **[Ni(*btm*gp)(*bdt*)] (6)** [$468.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 220 mg (1.01 mmol) NiBr₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 280 mg (1.04 mmol) *btm*gp versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt bis sich eine intensivblaue Lösung bildet. Diese Lösung wird unter starkem Rühren mit einer Suspension von 373 mg Dinatriumthiobrenzcatechin in 5 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Siedehitze gerührt, wobei ein Farbumschlag nach violett erfolgt, anschließend wird heiß filtriert (Faltenfilter). Die Lösungsmittel werden unter verminderten Druck abgezogen. Umkristallisation aus THF/ n-Hexan (Diffusion) ergibt violette Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 361 mg (77 %). Anal. ber. für C₁₉H₃₄N₆NiS₂: C, 48.62; H, 7.30; N, 17.91; Ni, 12.51; S, 13.66 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3047vw, 3033vw, 3003vw, 2935m, 2918m, 2871w, 2860w, 2841w, 2792w, 1566s, 1550vs, 1522s, 1466m, 1448m, 1437m, 1421s, 1388s, 1369m, 1350m, 1331w, 1292w, 1259w, 1240m, 1230m, 1192w, 1163m, 1149m, 1107m, 1095m, 1082w, 1068w, 1061w, 1032m, 1018m, 997w, 958m, 918m, 906w, 854vw, 841vw, 769w, 760vw, 752vw, 733s, 673vw, 665vw, 579vw, 540vw, 517vw, 498vw, 490vw, 478vw, 465vw, 451vw, 434vw. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 497(600), 655(166).



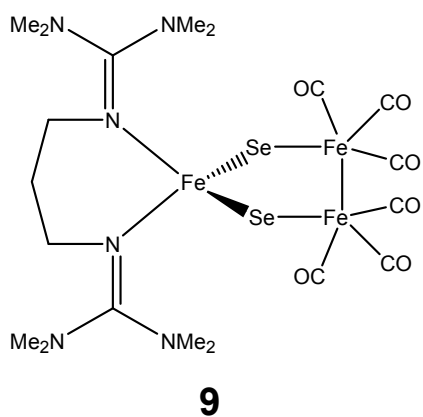
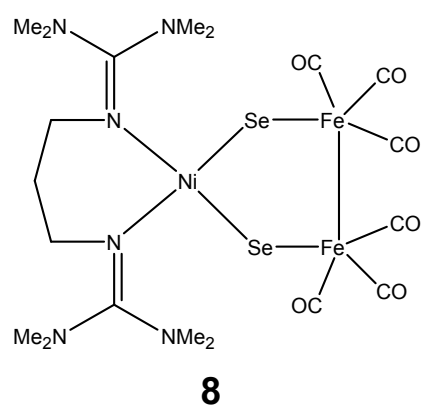
VI.4.9 **[Pd₃(SePh)₄(*btm*gp)₂][BPh₄]₂ (7 [BPh₄]₂)** [$1842.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 177 mg (0.50 mmol) PdCl₂ werden in 10 ml MeCN suspendiert und tropfenweise mit 140 mg (0.52 mmol) *btm*gp versetzt. Diese Mischung wird unter starkem Rühren mit einer Suspension von 179 mg Natriumselenophenolat in 5 ml THF und einer Lösung von 342 mg Na[BPh₄] in 5 ml THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei RT gerührt und anschließend filtriert (Faltenfilter). Das Rohprodukt wird durch Zugabe von Diethylether in das klare Filtrat gefällt,



abfiltriert und im HV getrocknet. Umkristallisation aus THF/ Ether (Diffusion) ergibt orange Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 212 mg (68 %). Anal. ber. für $C_{101}H_{120}B_2N_{12}Pd_3Se_4$: C, 65.94; H, 6.58; B, 1.18; N, 9.14; Se, 17.17 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3056m, 3037w, 3013w, 2997w, 2985w, 2939w, 2865w, 2865w, 2822w, 2799w, 1580m, 1550vs, 1513s, 1468m, 1429m, 1415m, 1396s, 1380m, 1352w, 1287w, 1259w, 1231w, 1199w, 1159m, 1135w, 1099w, 1064w, 1034w, 1002w, 977w, 926w, 906vw, 863vw, 846w, 793vw, 769vw, 748m, 731m, 713w, 705vs, 666vw, 623vw, 612m, 755vw. UV/Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$]): 304, 406(3187).

VI.4.10 $[Ni(btmgp)Se_2Fe_2(CO)_6]$ (**8**) [$767.86\text{ g}\cdot mol^{-1}$] und $[Fe(btmgp)Se_2Fe_2(CO)_6]$ (**9**) [$765.86\text{ g}\cdot mol^{-1}$]

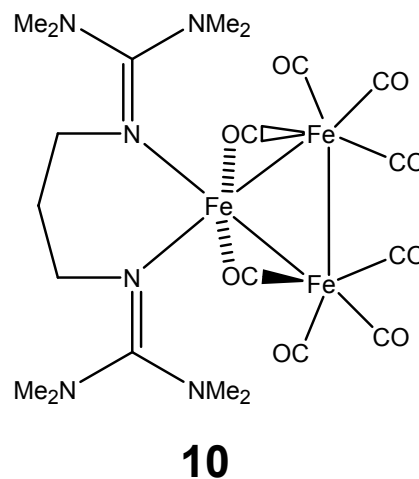
: 129 mg (1.00 mmol) $NiCl_2$ werden in 10 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 280 mg (1.04 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt, dazu wird unter starkem Rühren eine Suspension aus 360 mg (2.00 mmol) Natriumselenophenolat in 5 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Siedehitze gerührt, wobei ein Farbumschlag nach tiefrot erfolgt, anschließend wird heiß filtriert (Faltenfilter). Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und mit 364 mg (1.00 mmol) Dieisenonacarbonyl versetzt. Die Suspension wird 12h bei RT gerührt, wobei sich eine dunkelbraune Lösung bildet. In die Reaktionslösung läßt man n-Hexan über die Gasphase eindiffundieren. Nach 24h fallen zwei Fraktionen an Kristalle aus, die sich für die



Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute <10 %. Anal. ber. für $C_{19}H_{30}Fe_2N_6NiO_2Se_2$ (**8**): C, 29.76; H, 3.94; Fe, 14.57; N, 10.96; Ni, 7.65; O, 12.52; Se, 20.60 %. Eine Elementaranalyse wurde Aufgrund der kleinen Produktmenge nicht durchgeführt. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2927w, 2033m, 1979vs, 1936vs, 1908m, 1550m, 1518m, 1450w, 1394m, 1238vw, 1165w, 1036w, 955vw, 771w, 598w, 580m, 571m.

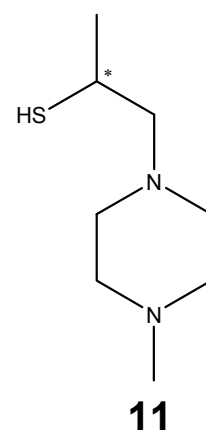
Ausbeute <10 %. Anal. ber. für $C_{19}H_{30}Fe_3N_6O_2Se_2$ (**9**): C, 29.86; H, 3.96; Fe, 21.93; N, 11.00; O, 12.57; Se, 20.67 %. Eine Elementaranalyse wurde Aufgrund der kleinen Produktmenge nicht durchgeführt.

VI.4.11 [**Fe(btmgp)Fe₂(CO)₈**] (**10**) [$662.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 129 mg (1.00 mmol) $NiCl_2$ werden in 10 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 280 mg (1.04 mmol) *btmgp* versetzt. Die Suspension wird für 30 min bei Siedehitze gerührt, dazu wird unter starkem Rühren eine Suspension aus 264 mg Natriumthiophenolat in 5 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Siedehitze gerührt, wobei ein Farbumschlag nach tiefrot erfolgt, anschließend wird heiß filtriert (Faltenfilter). Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und mit 364 mg (1.00 mmol) Dieisennonacarbonyl versetzt. Die Suspension wird 12h bei RT gerührt, wobei sich eine dunkelbraune Lösung bildet. In die Reaktionslösung läßt man n-Hexan über die Gasphase eindiffundieren. Nach 24h fallen dunkelbraune Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute <10 %. Anal. ber. für $C_{21}H_{30}Fe_3N_6O_8$ (**9**) : C, 38.10; H, 4.67; Fe, 25.31; N, 12.69; O, 19.33; %. Eine Elementaranalyse wurde Aufgrund der kleinen Produktmenge nicht durchgeführt. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2927w, 2027m, 1971s, 1952s, 1925vs, 1901vs, 1869m, 1843m, 1655m, 1618m, 1560m, 1533s, 1458m, 1419m, 1395m, 1340w, 1261w, 1161w, 1085w, 1034m, 945w, 870vw, 773w, 605s, 530m.



VI.4.12 **1-(4-Methyl-piperazin-1-yl)-propane-2-thiol (PipN^{Me}N^{iPr}SH) (11)** [$174.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$].¹²¹

Eine Lösung von 5.53 ml (5.00 g, 50.0 mmol) 1-Methylpiperazin in 10 ml Toluol wird zusammen mit einer Lösung von 4.32 ml (4.08 g, 55.0 mmol) Propylensulfid in 10 ml Toluol in ein Quarzrohr (V= 200 ml) eingebracht. Das befüllte Gefäß wird mit flüssigem N_2 gekühlt, evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wird die Reaktionsmischung 48 h auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden die geringen festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. Es

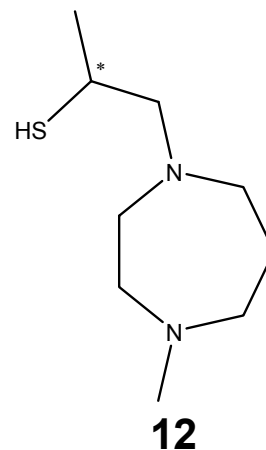


resultiert eine leicht trübe, farblose Flüssigkeit. Durch fraktionierte Destillation mittels Spaltrohrkolonne bei 62-64 °C (0.1 mbar) wird das Produkt in Form einer klaren Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 7.3 g (41.9 mmol, 84 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 1.20 (d, $^3J = 6.72$ Hz, 3 H), 2.23 (s, 3 H), 2.38 (s, 1H), 2.3-2.5 (*str.m.*, 8 H), 3.05 (*qi*, $^3J = 6.72$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 21.41 (C_a , neg. im DEPT-135), 32.47 (C_b , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90), 46.02 (C_f), 55.12 (C_{d+e}), 67.09 (C_c). IR (Si-Platten, ν [cm^{-1}]): 2963 m , 2937 m , 2874 m , 2839 m , 2793 m , 2766 m , 2693 w , 2682 w , 2532 w , 1456 vs , 1395 w , 1374 s , 1356 m , 1334 m , 1296 vs , 1285 s , 1246 m , 1203 w , 1168 vs , 1146 s , 1116 s , 1105 m , 1089 m , 1071 m , 1053 m , 1013 s , 941 m , 929 w , 906 w , 874 w , 851 w , 816 m , 785 w , 739 w , 689 vw , 8648 vw , 610 m .

VI.4.13 1-(4-Methyl-[1,4]diazepan-1-yl)-propane-2-thiol (*hPipN^{Me}N^{iPr}SH*) (**12**)

[188.34 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$].¹²¹

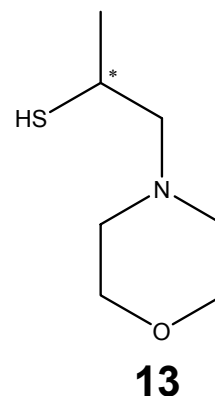
Die Herstellung erfolgt wie für **11** beschrieben (vgl. Abschn.VI.4.12) unter Verwendung von 8.18 ml (7.47 g, 65.4 mmol) 1-Methylhomopiperazin und 5.33 g (71.9 mmol) Propylensulfid. Ausbeute 10.8 g (57.3 mmol, 84 %). Sd.P. 68 - 70 °C (0.1 mbar). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 1.18 (d, $^3J = 6.72$ Hz, 3 H), 1.78 (*qi*, $^3J = 6.72$ Hz, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.57-2.74 (*str.m.*, 8 H), 2.97 (dq, $^3J = 6.72$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 21.72 (C_a), 27.58 (C_e), 33.91 (C_b); 46.98 (C_g), 54.17 (C_d), 54.88(C_i), 56.71 (C_f), 58.58 (C_h), 67.42 (C_c). IR (Si-Platten, ν [cm^{-1}]): 2961 s , 2937 vs , 2867 s , 2839 s , 2795 vs , 2762 s , 2710 m , 2527 w , 1478 m , 1376 m , 1308 m , 1269 w , 1248 w , 1176 w , 1129 m , 1111 m , 1074 m , 1044 m , 957 w , 933 w , 849 vw , 802 m , 718 w , 694 vw , 641 w .



VI.4.14 1-Morpholin-4-yl-propane-2-thiol (*MorphON^{iPr}SH*) (**13**)

[161.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$].¹²¹

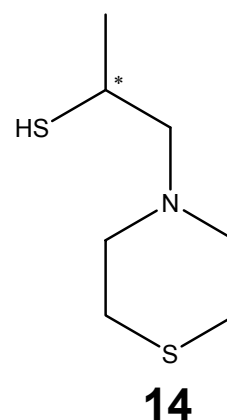
Die Herstellung erfolgt wie für **11** beschrieben (vgl. Abschn.VI.4.12) unter Verwendung von 8.71 ml (8.71 g, 100 mmol) Morpholin und 7.4 g (100 mmol) Propylensulfid. Ausbeute 13.1 g (81.2 mmol, 81 %). Sd.P. 58 °C (0.1 mbar). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 1.25 (d, $^3J = 6.69$ Hz, 3 H), 2.25 (*dd*, $^3J = 9.24$ Hz, 2 H), 2.32-2.53 (*str.m.*, 8 H), 3.11 (dq, $^3J = 6.47$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]):



21.47(C_a), 32.11 (C_b, pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90); 53.50 (C_d, neg. im DEPT-135), 66.95 (C_c), 67.59 (C_e). IR (KBr-Platten, ν [cm⁻¹]): 2962m, 2929m, 2893m, 2854m, 2808m, 2765m, 2686w, 2655w, 2536w, 1456s, 1396m, 1375m, 1356m, 1333m, 1302s, 1273m, 1263m, 1223m, 1207m, 1147s, 1119vs, 1090m, 1070m, 1034m, 1011s, 996w, 935m, 903m, 862s, 798m, 731vw, 704w, 690vw, 644w, 625m, 600vw, 503vw, 492vw, 474vw, 451w, 420vw, 415vw.

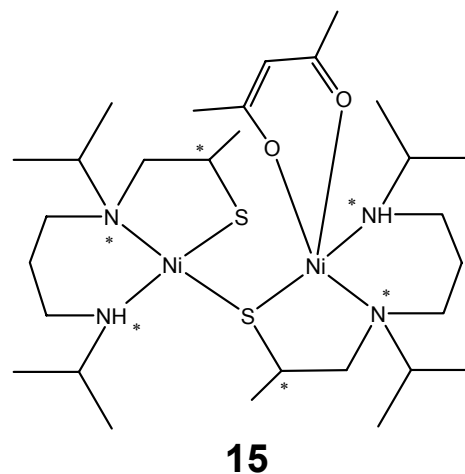
VI.4.15 **1-Thiomorpholin-4-yl-propane-2-thiol (MorphSN^{iPr}SH) (14)** [177.33 g·mol⁻¹]:¹²¹

Die Herstellung erfolgt wie für **10** beschrieben (vgl. Abschn.4.9) unter Verwendung von 5.41 ml (5.54 g, 53.7 mmol) Thiomorpholin und 4.0 g (53.9 mmol) Propylensulfid. Ausbeute 7.3 g (41.2 mmol, 77 %). Sd.P. 86 °C (0.1 mbar). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 1.21 (d, ³J = 6.69 Hz, 3 H), 2.23 (dd, ³J = 9.21 Hz, 2 H), 2.55-2.80 (str.m, 8 H), 3.06 (dq, ³J = 6.60 Hz, 1 H). ¹³C-NMR (75.48 MHz, CDCl₃, δ [ppm]): 21.37(C_a), 28.20 (C_e), 32.60 (C_b), 55.12 (C_d), 67.79 (C_c). IR (KBr-Platten, ν [cm⁻¹]): 2993vw, 2952w, 2924w, 2908w, 2895w, 2858m, 2804m, 2762m, 2694w, 2663w, 2528w, 1458vs, 1448vs, 1414s, 1375s, 1338s, 1321s, 1290s, 1280s, 1246m, 1207m, 1194m, 1169m, 1130s, 1109s, 1093s, 1030m, 1003s, 960vs, 935w, 906w, 876w, 845w, 802m, 781m, 739vw, 702w, 669m, 640w, 586w, 532vw, 480vw, 440vw, 426w.



VI.4.16 **[Ni₂(pN₂^{iPr}S^{Me})₂(acac)][BPh₄] (15 [BPh₄])** [880.30g·mol⁻¹]: 512 mg (2.00 mmol)

Ni(acac)₂ werden in 15 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 348 mg (2.00 mmol) pN₂^{iPr}S^{Me}H versetzt. Es tritt eine sofortige Farbveränderung an der Eintropfstelle, von grün nach rot, auf. Die tiefdunkelrote Lösung wird für 2h bei RT gerührt. Zu der Lösung gibt man 684 mg (2.00 mmol) NaBPh₄ und rührt 15 min bei RT, danach filtriert (Faltenfilter) man die entstandene lilafarbene Suspension. Das Filtrat wird unter verminderten Druck auf etwa 5 ml eingengt. In die Lösung läßt man Diisopropylether

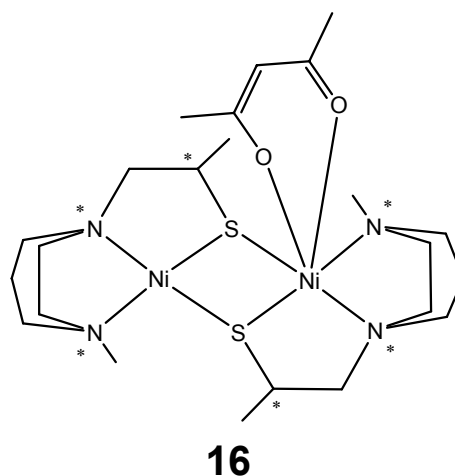


über die Gasphase eindiffundieren. Nach einigen Tagen fallen dunkelrote Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute <10 %. Anal. ber. für

$C_{45}H_{61}BN_4Ni_2O_2S_2$: C, 61.26; H, 6.97; B, 1.23; N, 6.35; Ni, 13.30; O, 3.63; S, 7.27 %. Eine Elementaranalyse wurde Aufgrund der kleinen Produktmenge nicht durchgeführt. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3053 m , 3042 m , 3000 w , 2982 m , 2974 m , 2951 w , 2941 w , 2913 w , 2886 w , 2874 w , 2860 w , 2850 w , 2795 w , 2782 w , 1632 w , 1580 w , 1478 m , 1459 m , 1449 m , 1427 m , 1373 w , 1339 w , 1303 w , 1286 w , 1283 w , 1221 w , 1173 w , 1145 m , 1095 w , 1079 w , 1062 w , 1048 w , 1032 w , 976 w , 950 vw , 844 w , 801 m , 748 m , 735 vs , 611 m , 468 vw . UV/Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$]): 413, 541(239).

VI.4.17 $[Ni_2(hPipN^{Me}N^{iPr}S)_2(acac)][BPh_4]$ (**16** [BPh_4]) [$880.30 g\cdot mol^{-1}$]: 512 mg (2.00 mmol)

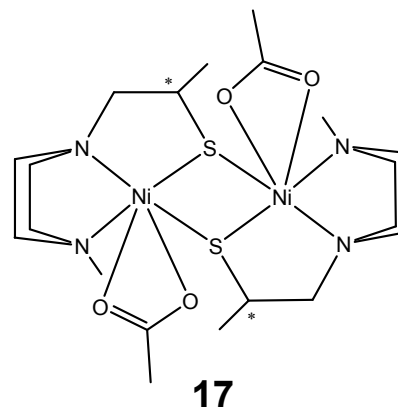
$Ni(acac)_2$ werden in 15 ml THF suspendiert und tropfenweise mit 377 mg (2.00 mmol) $hPipN^{Me}N^{iPr}SH$ versetzt. Es tritt eine sofortige Farbveränderung an der Eintropfstelle, von grün nach rot, auf. Die tiefdunkelrote Lösung wird für 2h bei RT gerührt. Zu der Lösung gibt man 684 mg (2.00 mmol) $NaBPh_4$ und rührt 15 min bei RT, danach filtriert (Faltenfilter) man die entstandene lilafarbene Suspension. Das Filtrat wird unter verminderten Druck auf etwa 5 ml eingeeengt. In die



Lösung lässt man Diisopropylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach einigen Tagen fallen dunkelrote Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 590 mg (67 %). Anal. ber. für $C_{45}H_{61}BN_4Ni_2O_2S_2$: C, 61.26; H, 6.97; B, 1.23; N, 6.35; Ni, 13.30; O, 3.63; S, 7.27 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3053 m , 3042 m , 3000 w , 2982 m , 2974 m , 2951 w , 2941 w , 2913 w , 2886 w , 2874 w , 2860 w , 2850 w , 2795 w , 2782 w , 1632 w , 1580 w , 1478 m , 1459 m , 1449 m , 1427 m , 1373 w , 1339 w , 1303 w , 1286 w , 1283 w , 1221 w , 1173 w , 1145 m , 1095 w , 1079 w , 1062 w , 1048 w , 1032 w , 976 w , 950 vw , 844 w , 801 m , 748 m , 735 vs , 611 m , 468 vw . UV/Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$]): 413, 541(239).

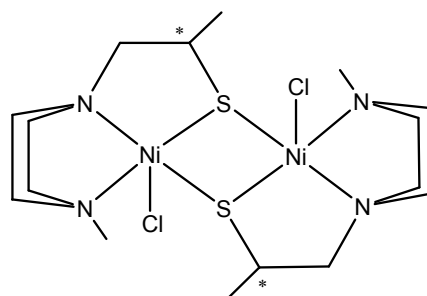
VI.4.18 $[Ni_2(PipN^{Me}N^{iPr}S)_2(OAc)_2]$ (**17**) [$580.12 g\cdot mol^{-1}$]:

394 mg (2.00 mmol) $PipN^{Me}N^{iPr}SNa$ werden in 15 ml THF suspendiert und Portionsweise mit 363 mg (2.00 mmol) $Ni(OAc)_2\cdot 4H_2O$ versetzt. Die Suspension wird für 2h bei RT gerührt, bis sich eine intensivrote Lösung bildet. Die Reaktionslösung wird unter

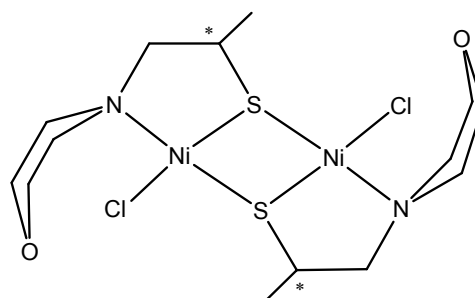


verminderten Druck auf etwa 10 ml eingengt. In die Lösung läßt man Diisopropylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach einigen Tagen fallen grüne Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 264 mg (45 %). Anal. ber. für $C_{20}H_{40}N_6Ni_2O_4S_2$: C, 41.27; H, 6.93; N, 9.63; Ni, 20.17; O, 10.99; S, 11.02 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2983w, 2970w, 2951w, 2908m, 2856m, 2839m, 2819m, 2802w, 2763w, 1473m, 1456s, 1444vs, 1415m, 1388m, 1365m, 1338m, 1304m, 1282w, 1259vw, 1244vw, 1217w, 1182w, 1165w, 1136m, 1095m, 1082m, 1063w, 1049m, 1034w, 1018w, 1009m, 951w, 935w, 916vw, 872vw, 806s, 669m, 634w, 621w, 521vw, 488w, 469vw, 455vw. UV/Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$]): 475(213), 549(137).

VI.4.19 $[Ni_2(PipN^{Me}N^{iPr}S)_2(Cl)_2]$ (**18**) [$560.06\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: 394 mg (2.00 mmol) $PipN^{Me}N^{iPr}SNa$ werden in 20 ml THF/MeCN (60/40) suspendiert und Portionsweise mit 258 mg (2.00 mmol) $NiCl_2$ versetzt. Die Suspension wird für 12h bei 60°C gerührt, bis sich eine rotbraune Lösung bildet. Das ausfallende $NaCl$ wird durch Filtration abgetrennt (Faltenfilter). Anschließend wird das rotbraune Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der ölige Rückstand wird in MeCN gelöst. In die Lösung läßt man Diisopropylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach einigen Tagen fallen rotbraune Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 291 mg (52 %). Anal. ber. für $C_{18}H_{38}Cl_2N_4Ni_2S_2$: C, 38.40; H, 6.80; Cl, 12.60; N, 9.95; Ni, 20.85; S, 11.39 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2991vw, 2968w, 2954m, 2918w, 2881m, 2862s, 2848m, 2808w, 2773vw, 1485w, 1469m, 1460s, 1450m, 1417w, 1388w, 1367m, 1344vw, 1327vw, 1313w, 1288vw, 1267w, 1223m, 1192w, 1178m, 1146m, 1136m, 1099s, 1084s, 1059m, 1038m, 1022m, 1011m, 953m, 866vw, 800vs, 677vw, 629w, 488m.

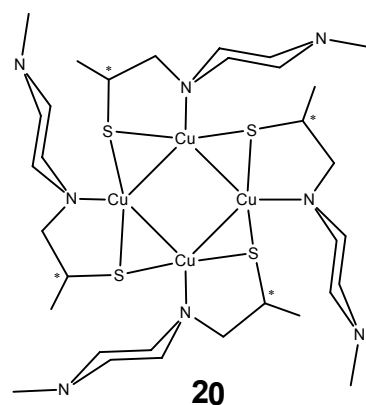
**18**

VI.4.20 $[Ni_2(MorphON^{iPr}S)_2(Cl)_2]$ (**19**) [$505.97\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$]: Die Herstellung erfolgt analog zu der von **18** (vgl. Abschn.4.19) unter Verwendung von 258 mg (2.00 mmol) $NiCl_2$ und 367 mg (2.00 mmol) $MorphON^{iPr}SNa$. Ausbeute 307 mg (60 %). Anal. ber. für $C_{14}H_{28}Cl_2N_2Ni_2O_2S_2$: C, 33.05; H, 5.55; Cl, 13.94; N, 5.51; Ni, 23.07; O, 6.29; S, 12.60 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2989w,

**19**

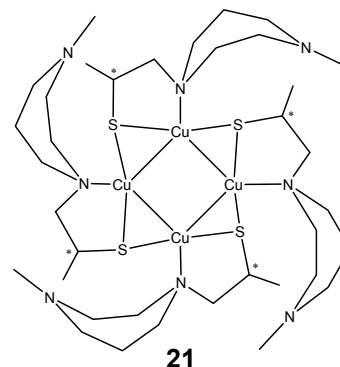
2978w, 2964w, 2943w, 2918w, 2860m, 1477w, 1452m, 1442m, 1390m, 1371w, 1358w, 1300w, 1290m, 1250m, 1221w, 1192w, 1157w, 1113vs, 1092m, 1064w, 1049m, 1024w, 970m, 945w, 914w, 885m, 852s, 829vw, 800m, 793m, 663m, 642w, 542vw, 515vw, 488vw, 465vw, 453vw.

VI.4.21 $[\text{Cu}_4(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4]$ (**20**) $[947.34 \text{ g mol}^{-1}]$: Die Darstellung von **20** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.) 348 mg (2.00 mmol) $\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SH}$ werden in 20 ml THF suspendiert und Portionsweise mit 523 mg (2.00 mmol) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ versetzt. Die Suspension wird für 12h bei RT gerührt, bis sich eine grünblaue Suspension bildet. Das nicht abreagierte $\text{Cu}(\text{acac})_2$ wird durch Filtration abgetrennt (Faltenfilter). Anschließend wird das grünblaue Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in THF angelöst, der blaue Feststoff wird durch Filtration abgetrennt (Faltenfilter). Das hellgelbe Filtrat wird in ein Rollrandgläschen gefüllt und man läßt das Lösungsmittel abdiffundieren. Nach wenigen Tagen fallen hellgelbe Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.

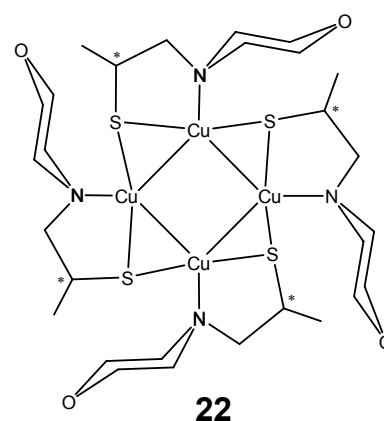


b.) 212 mg (1.00 mmol) $\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SK}$ werden in 10 ml THF gelöst und Portionsweise mit 190 mg CuI versetzt. Die sich bildende hellgelbe Suspension wird für 15h bei RT gerührt. Das entstehende KI wird durch Filtration (Faltenfilter) abgetrennt. Umkristallisation aus THF/Diisopropylether (Diffusion) ergibt hellgelbe Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute a.) 213 mg (45 %); b.) 218 mg (92 %). Anal. ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{S}_4$: C, 43.44; H, 6.89; Cu, 25.52; N, 11.26; S, 12.89 %. Gef.: C, 41.25; H, 7.23; N, 11.26; S, 13.67 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 0.97 (d, $^3J = 7.45 \text{ Hz}$, 3 H), 1.35-1.60 (str.m, 3H), 2.00-2.50 (str.m, 8H), 2.6-3.35 (str.m, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 24.87 (C_a , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90), 38.46 (C_b , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90), 46.22 (C_f), 55.12 (C_{d+e}), 67.45 (C_c). IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2945m, 2951s, 2916s, 2884m, 2860m, 2833s, 2802s, 2761m, 2687w, 1455m, 1447m, 1396w, 1371m, 1360m, 1337w, 1314w, 1301s, 1287m, 1236m, 1205w, 1159vs, 1143m, 1117m, 1103m, 1089m, 1051w, 1017m, 1004vs, 935w, 901vw, 847vw, 815s, 621w, 476w. UV/Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 336(2323).

VI.4.22 [$\text{Cu}_4(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_4$] (**21**) [$1003.49 \text{ g mol}^{-1}$]: Die Darstellung von **21** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.) Die Herstellung erfolgt analog zu der von **20** (vgl. Abschn.4.21a) unter Verwendung von 523 mg (2.00 mmol) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ und 377 mg (2.00 mmol) $\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SH}$. b.) Die Herstellung erfolgt analog zu der von **20** (vgl. Abschn.4.21b) unter Verwendung von 191 mg (1.00 mmol) CuI und 227 mg (1.00 mmol) $\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SK}$. Ausbeute a.) 221 mg (44 %); b.) 228 mg (91 %). Anal. ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{S}_4$: C, 45.69; H, 7.28; Cu, 23.97; N, 10.66; S, 12.20 %. Gef.: C, 44.67; H, 7.85; N, 11.05; S 12.89 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 1.53 (d, $^3J = 6.35 \text{ Hz}$, 3 H), 1.78 (br.s, 1 H), 1.95 (br.s, 1 H), 2.15 (br.s, 1 H), 2.35 (s, 3 H), 2.45-2.55 (str.m, 2 H), 2.62-71 (str.m, 2 H), 2.68 (dd, $^2J = 11.9 \text{ Hz}$, $^3J = 3.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.72-2.87 (str.m, 4 H), 2.90 (t, $^2J = 11.85 \text{ Hz}$, $^3J = 11.85 \text{ Hz}$, 1H), 3.14 (str.m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 25.00 (C_a), 25.88 (C_h), 38.47 (C_b), 46.90 (C_i), 54.61 (C_d), 55.54(C_e), 56.61 (C_g), 58.70 (C_f), 67.63 (C_c). IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2961m, 2951s, 2867s, 2839s, 2792s, 2711m, 1458m, 1449m, 1374m, 1340w, 1305w, 1270m, 1236m, 1208w, 1173vs, 1129m, 1114m, 1078m, 1044w, 987vw, 935w, 958vw, 865vw, 804m, 740w, 689w, 611w, 576w. UV/Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 347(1904).



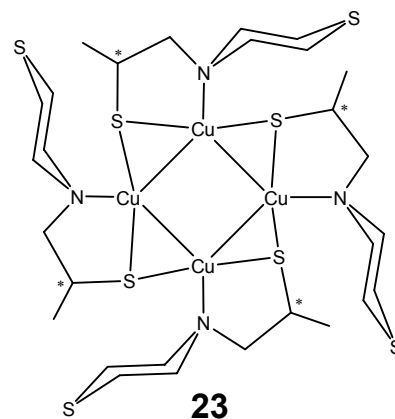
VI.4.23 [$\text{Cu}_4(\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{S})_4$] (**22**) [$891.18 \text{ g mol}^{-1}$]: Die Darstellung von **22** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.) Die Herstellung erfolgt analog zu der von **20** (vgl. Abschn.4.21a) unter Verwendung von 523 mg (2.00 mmol) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ und 377 mg (2.00 mmol) $\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{SH}$. b.) Die Herstellung erfolgt analog zu der von **20** (vgl. Abschn.4.21b) unter Verwendung von 191 mg (1.00 mmol) CuI und 199 mg (1.00 mmol) $\text{MorphON}^{\text{iPr}}\text{SK}$. Ausbeute a.) 200 mg (45 %); b.) 199 mg (89 %). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4$: C, 37.57; H, 6.31; Cu, 28.36; N, 6.26; O, 7.15; S, 14.35 %. Gef.: C, 37.56; H, 6.27; N, 6.13; S 14.37 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 1.37 (d, $^3J = 5.95 \text{ Hz}$, 3 H), 1.94 (t, $^3J = 3.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.48 (t, $^3J = 11.9 \text{ Hz}$, 1H), 2.61-2.95 (str.m, 4 H), 3.08 (str.m, 1 H), 3.91-4.58 (str.m, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 24.68 (C_a), 36.69 (C_b), 55.18 (C_d), 65.62(C_e), 70.85



(C₆). IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 2956m, 2937m, 2912m, 2856m, 2821m, 2771w, 2713w, 2688w, 2663vw, 1452m, 1437m, 1398w, 1367m, 1333vw, 1309s, 1271w, 1261m, 1211w, 1161vw, 1138m, 1115vs, 1097mm, 1070m, 1030m, 1003m, 930w, 901m, 864s, 795m, 642m, 619w, 517vw, 494vw, 478w. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 342(3538).

VI.4.24 [**Cu₄(MorphSN^{iPr}S)₄**] (**23**) [951.44 g mol⁻¹]: Die Darstellung von **23** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.)

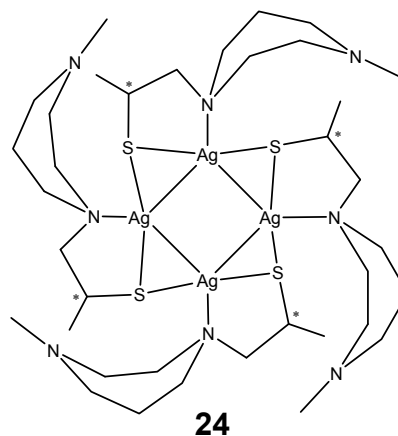
Die Herstellung erfolgt analog zu der von **20** (vgl. Abschn.4.21a) unter Verwendung von 523 mg (2.00 mmol) Cu(acac)₂ und 345 mg (2.00 mmol) MorphSN^{iPr}SH. b.) Die Herstellung erfolgt analog zu der von **20** (vgl. Abschn.4.21b) unter Verwendung von 191 mg (1.00 mmol) CuI und 215 mg (1.00 mmol) MorphSN^{iPr}SK. Ausbeute a.) 844 mg (44 %); b.) 878 mg



(91 %). Anal. ber. für C₂₈H₅₂Cu₄N₄S₈: C, 35.05; H, 5.88; Cu, 26.49; N, 5.84; S, 26.74 %. Gef.: C, 35.17; H, 5.85; N, 5.85; S 26.74 %. IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 2960w, 2943m, 2910m, 2858m, 2821m, 2775w, 1454s, 1446s, 1415s, 1396m, 1373s, 1344m, 1327s, 1292vs, 1282s, 1263m, 1236m, 1213m, 1192m, 1171m, 1109m, 1091s, 1065m, 1029m, 1003vs, 987m, 972m, 957vs, 922m, 903m, 876w, 800m, 777s, 725vw, 702vw, 671w, 623m, 600w, 490w, 461w, 449m, 440w. UV/Vis (MeCN; $\lambda_{\max}$ [nm] (ϵ [M⁻¹·cm⁻¹]): 340(1283).

VI.4.25 [**Ag₄(hPipN^{Me}N^{iPr}S)₄**] (**24**) [1180.78 g mol⁻¹]: 340 mg (1.50 mmol) hPipN^{Me}N^{iPr}SK

werden in 15 ml MeOH gelöst und portionsweise mit 311 mg (1.50 mmol) AgClO₄ versetzt. Die sich bildende hellgelbe Suspension wird für 15h bei RT gerührt. Der entstehende Niederschlag wird durch Filtration (Faltenfilter) abgetrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen. Umkristallisation aus Dichlormethan/ Diisopropylether (Diffusion) ergibt hellgelbe Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute 369 mg



(83 %). Anal. ber. für C₃₆H₇₆Ag₄N₈S₄: C, 36,62; H, 6,49; Ag, 36,54; N, 9,49; S, 10,86 %. IR (KBr, ν [cm⁻¹]): 2961m, 2937s, 2912s, 2857m, 2820vs, 2791vs, 2707m, 1469m, 1444m,

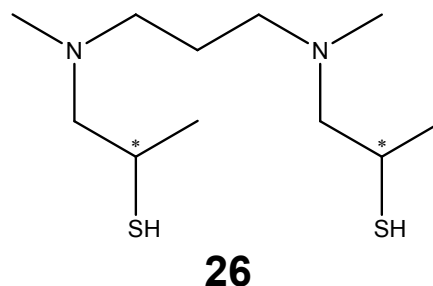
1374m, 1356w, 1329m, 1317m, 1297m, 1257w, 1241w, 1215w, 1169m, 1140m, 1127m, 1103m, 1081m, 1066m, 1032m, 997w, 958w, 933w, 919w, 797m, 719vw, 629w.

VI.4.26 $[\text{Cu}_8(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S})_6(\text{Cl})_2]$ (25) $[1756.87 \text{ g mol}^{-1}]$:

295 mg (1.50 mmol) $\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{SNa}$ werden in 15 ml EtOH gelöst und Portionsweise mit 202 mg (1.50 mmol) CuCl_2 versetzt. Die sich bildende farblose Suspension wird für 15h bei RT gerührt. Der entstehende Niederschlag wird durch Filtration (Faltenfilter) abgetrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck bis zu Hälfte eingeeengt. In die Lösung läßt man Diisopropylether über die Gasphase eindiffundieren. Nach einigen Tagen fallen farblose Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute: 140 mg (64 %).

VI.4.27 $\text{N,N}'$ -Dimethyl- $\text{N,N}'$ -bis(2-mercaptopropyl)-1,3-diaminopropan ($\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$) (26) $[250.47 \text{ g mol}^{-1}]$:¹²¹

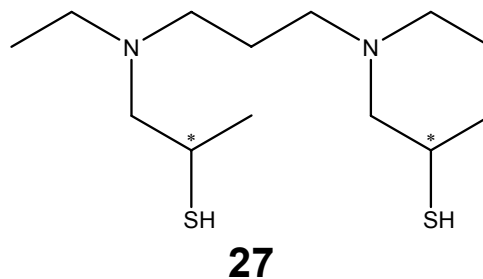
Eine Lösung von 9.11 ml (7.46 g, 57.3 mmol) $\text{N,N}'$ -Dimethyl-1,3-diaminopropan in 10 ml Toluol wird zusammen mit einer Lösung von 7.46 ml (8.53 g, 115 mmol) Propylensulfid in 10 ml Toluol in ein Quarzrohr ($V = 200 \text{ ml}$) eingebracht. Das befüllte Gefäß wird mit flüssigem N_2 gekühlt, evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wird die Reaktionsmischung 24 h auf 110°C erhitzt. Nach



dem Abkühlen der Reaktionsmischung werden die geringen festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Filtrat eingeeengt. Es resultiert eine leicht trübe, farblose Flüssigkeit. Durch fraktionierte Destillation mittels Spaltrohrkolonne bei $79\text{--}81^\circ\text{C}$ (0.1 mbar) wird das Produkt in Form einer klaren Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 12.9 g (51.5 mmol, 81 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 1.23 (d, $^3J = 6.72 \text{ Hz}$, 6 H), 1.6 (qi, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$, 2 H), 2.18 (s, 6 H), 2.3-2.5 (str.m, 4 H), 3.06 (ddq, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 21.96 (C_a , neg. im DEPT-135), 25.70 (C_d , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90), 39.94 (C_b), 42.57 (C_c), 56.31 (C_e), 67.61 (C_f). IR (KBr-Platten, ν [cm^{-1}]): 2960s, 2927m, 2868m, 2841m, 2792s, 2723m, 2532m, 1458vs, 1450vs, 1419m, 1375s, 1296s, 1242m, 1215m, 1174m, 1124s, 1080m, 1038s, 978m, 928w, 833m, 752w, 700w, 640w, 567vw, 567vw, 530vw, 523vw, 498vw, 488vw, 451vw, 413vw.

VI.4.28 **N,N'-Diethyl-N,N'-bis(2-mercaptopropyl)-1,3-diaminopropan** ($pN_2^{Et}S_2^{Me}$) (**27**)
 $[278.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}]$:¹²¹

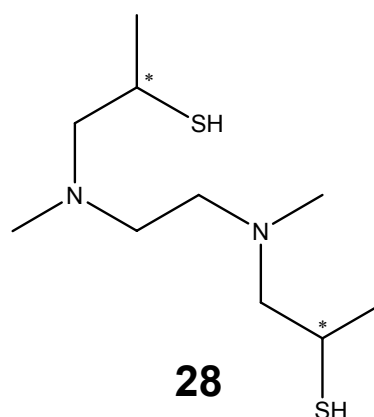
Die Herstellung erfolgt wie für **24** beschrieben (vgl. Abschn.VI.4.26) unter Verwendung von 8.12 ml (7.47 g, 65.4 mmol) N,N'-Diethyl-1,3-diaminopropan und 5.33 g (71.9 mmol) Propylensulfid. Ausbeute 10.8 g (57.3 mmol, 84 %). Sd.P. 68 - 70 °C (0.1 mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 1.18 (*d*, $^3J = 6.72$ Hz, 3 H), 1.78 (*qi*, $^3J = 6.72$ Hz, 2 H), 2.3 (*s*, 3 H), 2.57-2.74 (*str.m*, 8 H), 2.97 (*dq*, $^3J = 6.72$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 21.72(C_g), 33.92 (C_d , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90); 43.71 (C_a , neg. im DEPT-135), 54.06 (C_e), 54.36($*C_b$), 56.53 ($*C_f$), 58.54 ($*C_c$), 67.36 (C_g). IR (KBr-Platten, ν [cm^{-1}]): 2966vs, 2929s, 2895m, 2870m, 2808s, 2534w, 1457vs, 1450cs, 1375vs, 1333m, 1292m, 1255m, 1227m, 1184m, 1134s, 1078m, 1066m, 978w, 951w, 912w, 868w, 791m, 739m, 640vw, 521vw, 498vw, 478vw, 449vw, 413vw.

VI.4.29 **N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(2-mercaptopropyl)-1,3-diaminoethan** ($eN_2^{Me}S_2^{Me}$) (**28**)
 $[204.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}]$:¹²¹

Die Herstellung erfolgt wie für **24** beschrieben (vgl. Abschn.VI.4.26) unter Verwendung von 3.16 ml (2.94 g, 33.3 mmol) N,N'-Dimethyl-1,3-diaminoethan und 5.44 g (73.4 mmol) Propylensulfid. Ausbeute 4.8 g (23.5 mmol, 57 %). Sd.P. 120 °C (0.1 mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 1.21 (*d*, $^3J = 6.66$ Hz, 6 H), 2.21 (*s*, 6H), 2.15-2.65 (*str.m*, 4 H), 3.08 (*dqi*, $^3J = 6.71$ Hz, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.48 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]): 21.49(C_a), 33.45 (C_b , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90); 42.59 (C_d , neg. im DEPT-135), 56.60 (C_e), 67.20 (C_c). IR (KBr-Platten, ν [cm^{-1}]): 2964vs, 2929vs, 2870s, 2844s, 2787vs, 2532m, 1464s, 1456vs, 1421m, 1375m, 1356m, 1300s, 1244m, 1196m, 1178m, 1128m, 1080m, 1038s, 962w, 864m, 839m, 806m, 777m, 704w, 642w, 496vw, 449vw.

VI.4.30 [$\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2$] (**29**) [$751.09 \text{ g mol}^{-1}$]: Die Darstellung von **29** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.) 501 mg (2.00 mmol) $\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}\text{H}_2$ werden in 20 ml THF gelöst und Portionsweise mit 523 mg (2.00 mmol) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ versetzt. Die Suspension wird für 12h bei RT gerührt, in der sich eine grünblaue Suspension bildet. Das nicht abreagierte $\text{Cu}(\text{acac})_2$ wird durch Filtration abgetrennt (Faltenfilter). Anschließend wird das grünblaue Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in THF angelöst, der blaue Feststoff wird durch Filtration abgetrennt (Faltenfilter). Das hellgelbe Filtrat wird in ein Rollrandgläschen gefüllt und man lässt das Lösungsmittel abdampfen. Nach wenigen Tagen fallen hellgelbe Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.

b.) 294 mg (1.00 mmol) $\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}\text{Na}_2$ werden in 10 ml THF suspendiert und Portionsweise mit 191 mg (1.00 mmol) CuI versetzt. Die sich bildende hellgelbe Lösung wird für 15h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abgezogen. Umkristallisation aus THF/Diethylether (Diffusion) ergibt hellgelbe Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute a.) 168 mg (45 %); b.) 178 mg (93 %). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{S}_4 \cdot 3\text{THF}$: C, 41.31; H, 7.04; Cu, 27.32; N, 10.54; S, 13.79 %. Gef.: C, 40.20; H, 7.25; N, 11.51; S, 13.33 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 1.57 (d, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 6 H), 1.82 (dd, $^2J = 11.75 \text{ Hz}$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}$, 2 H), 1.86 (quin, $^3J = 7.15 \text{ Hz}$, 2 H), 2.18 (dt, $^2J = 12.2 \text{ Hz}$, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H), 2.23 (s, 6 H), 2.80 (dt, $^2J = 12.2 \text{ Hz}$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}$, 2 H), 2.97 (t, $^2J = 11.9 \text{ Hz}$, $^3J = 11.9 \text{ Hz}$, 2 H), 3.11 (dquin, $^3J = 6.45 \text{ Hz}$, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.75 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 24.52 (C_e , neg. im DEPT-135), 26.36 (C_a , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90), 37.46 (C_d , neg. im DEPT-135), 42.71 (C_f , neg. im DEPT-135), 59.83 (C_b , pos. im DEPT-135), 68.95 (C_c , pos. im DEPT-135). IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2962m, 2942s, 2905m, 2849s, 2796vs, 2723w, 1449s, 1366m, 1317m, 1303m, 1293m, 1285m, 1270w, 1228w, 1200w, 1179m, 1166m, 1147w, 1123w, 1095m, 1067w, 1050m, 1036m, 1024m, 1006m, 975m, 946vw, 924w, 880vw, 850s, 837m, 757vw, 621w, 489w, 471w.

VI.4.31 [$\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2$] (**30**) [$807.15 \text{ g mol}^{-1}$]: Die Darstellung von **30** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.) 501 mg (2.00 mmol) $\text{pN}_2^{\text{Et}}\text{S}_2^{\text{Me}}\text{H}_2$ werden in 20 ml THF gelöst und Portionsweise mit 523 mg (2.00 mmol) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ versetzt. Die Suspension wird für 12h bei RT gerührt, in der sich eine grünblaue Suspension bildet. Das nicht abreagierte $\text{Cu}(\text{acac})_2$ wird durch Filtration abgetrennt (Faltenfilter). Anschließend wird das grünblaue Filtrat unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in THF angelöst, der blaue Feststoff wird durch Filtration abgetrennt

(Faltenfilter). Das hellgelbe Filtrat wird in ein Rollrandgläschen gefüllt und man lässt das Lösungsmittel abdiffundieren. Nach wenigen Tagen fallen hellgelbe Kristalle aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.

b.) 294 mg (1.00 mmol) $pN_2^{Et}S_2^{Me}Na_2$ werden in 10 ml THF suspendiert und Portionsweise mit 191 mg (1.00 mmol) CuI versetzt. Die sich bildende hellgelbe Lösung wird für 15h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verminderten Druck abgezogen. Umkristallisation aus THF/Diethylether (Diffusion) ergibt hellgelbe Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausbeute a.) 179 mg (44 %); b.) 190 mg (94 %). Anal. ber. für $C_{26}H_{56}Cu_4N_4S_4$: C, 38,69; H, 6,99; Cu, 31,49; N, 6,94; S, 15,89 %. 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 1.13 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6 H), 1.61 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 6 H), 2.02 (quin., $^3J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.21 (dd, $^2J = 12.4$ Hz, $^3J = 3.6$ Hz, 2 H), 2.45 (dt, $^2J = 12.2$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.56 (hex., $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.68 (dt, $^2J = 12.2$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 2.84 (t, $^2J = 12.2$ Hz, $^3J = 12.2$ Hz, 2 H), 2.91 (quin, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H), 3.17 (dquin, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H). ^{13}C -NMR (125.75 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]): 9.06 (C_g , neg. im DEPT-135), 24.73 (C_e , neg. im DEPT-135), 26.96 (C_a , pos. im DEPT-135, kein Signal DEPT-90), 37.91 (C_d , neg. im DEPT-135), 47.20 (C_f , pos. im DEPT-135), 54.73 (C_b , pos. im DEPT-135), 64.82 (C_c , pos. im DEPT-135). IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2966s, 2837vs, 2906s, 2879m, 2854m, 2831vs, 1459vs, 1441s, 1388m, 1375m, 1363m, 1348w, 1333w, 1317w, 1302w, 1281m, 1228w, 1215w, 1161s, 1142m, 1105m, 1066m, 1034m, 1007m, 989m, 957w, 928w, 916w, 876vw, 812w, 787m, 737w, 704vw, 631w, 621w, 596w, 555vw, 525w, 505vw, 471w, 420vw.

VI.4.32 $[Cu_3(pN_2^{Me}S_2^{Me})_3Cu_5Cl_5]$ (**31**) [$1385.78\text{ g mol}^{-1}$]: 150 mg (0.011 mmol) **31** werden in 5 ml $CDCl_3$ gelöst und für 15h stehen gelassen. In der Zeit färbt sich die hellgelbe Lösung dunkelblau. Man lässt das Lösungsmittel über die Gasphase abdiffundieren. Nach einigen Tagen fallen dunkelblaue Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Anal. ber. für $C_{30}H_{63}Cl_5Cu_8N_6S_6$: C, 38,69; H, 6,99; Cu, 31,49; N, 6,94; S, 15,89 %. UV/Vis ($CDCl_3$; λ_{max} [nm] (ϵ [$M^{-1}\cdot cm^{-1}$]): 442 (2472), 613 (2970).

VI.4.33 $[Cu_3(pN_2^{Me}S_2^{Me})_3Cu_5Br_5]$ (**32**) [$1608.05\text{ g mol}^{-1}$]: Die Darstellung von **32** kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden dargestellt werden: a.) 150 mg (0.011 mmol) **29** werden in 5 ml CH_2Br_2 gelöst und für 15h stehen gelassen. In der Zeit färbt sich die hellgelbe Lösung dunkelblau. Man lässt das Lösungsmittel über die Gasphase abdiffundieren. Nach einigen Tagen fallen dunkelblaue Kristalle, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen.

b.) 150 mg (0.011 mmol) $\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2$ und 28 mg (0.044 mmol) NaI werden in 5 ml THF gelöst und für 30 Sekunden der Luft ausgesetzt. Sofort tritt eine direkte Farbveränderung von hellgelb nach blauschwarz auf. Nach einigen Tagen fallen schwarze Kristalle von **32** aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{Br}_5\text{Cu}_8\text{N}_6\text{S}_6$: C, 38,69; H, 6,99; Cu, 31,49; N, 6,94; S, 15,89 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 3049w, 2953m, 2913m, 2860m, 1472m, 1464vs, 1457s, 1437m, 1420m, 1405w, 1397m, 1387w, 1374m, 1363m, 1339w, 1329w, 1299w, 1283vw, 1270vw, 1200vs, 1140w, 1109w, 1051m, 1024m, 1003m, 971w, 941w, 865w, 824w, 781m, 724w, 668w, 628m, 592w, 570w, 526vw, 516w, 502w, 473w, 457vw, 443w, 434vw, 419w. UV/Vis (CH_2Br_2 ; λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]): 443 (2520), 612 (3000).

VI.4.34 **$[\text{Cu}_4(\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$ (33)** [$2330.44 \text{ g mol}^{-1}$]: 150 mg (0.011 mmol) $\text{Cu}_4(\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_2$ und 28 mg (0.044 mmol) NaI werden in 5 ml THF gelöst und für 30 Sekunden der Luft ausgesetzt. Sofort tritt eine direkte Farbveränderung von hellgelb nach blauschwarz auf. Nach einigen Tagen fallen schwarze Kristalle von **32** aus, die sich für die Röntgenstrukturanalyse eignen. Anal. ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{I}_6\text{Cu}_{10}\text{N}_8\text{S}_8$: C, 38,69; H, 6,99; Cu, 31,49; N, 6,94; S, 15,89 %. IR (KBr, ν [cm^{-1}]): 2969w, 2953m, 2914m, 2860m, 2815w, 2715w, 1458vs, 1420m, 1370m, 1340w, 1297m, 1266m, 1233m, 1186w, 11454w, 1104w, 1085w, 1046s, 1025m, 1003m, 962m, 907m, 882w, 820vs, 784m, 752m, 726w, 623m, 503m, 453m.

VII. Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war die Synthese und Untersuchung von biomimetischen Nickel- und Kupfer-Komplexen mit heteroleptischen, polyfunktionellen, maßgeschneiderten N,S-Chelatliganden zur gezielten strukturellen Modellierung aktiver Zentren von nickel- bzw. kupferenthaltenden Enzymen.

Im ersten Teil wurden durch Umsetzungen von Metallsalzen (NiCl_2 , PdCl_2 , CoCl_2 , NiBr_2 , NiI_2) mit dem Bisguanidinliganden *btm*gp Vorstufenkomplexe des Typs $[\text{MX}_2\text{btm}gp]$ hergestellt und charakterisiert. Zunächst wurden die Nickelkomplexe $[\text{NiX}_2\text{btm}gp]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) in einer Salzmetathesereaktion mit geeigneten Arenchalkogenolaten umgesetzt. Dies führte unter vollständiger Substitution der Halogenide zu den Verbindungen des Typs $[\text{Nibt}m\text{gpY}_2]$ ($\text{Y} = \text{SC}_6\text{H}_4\text{-2,4,6-}^i\text{Pr}$ (*STip*); $\text{SC}_6\text{H}_5\text{-2-SiMe}_3$ (*StmsiPh*); $\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (*bdt*), *SePh*). In der Reihe der dargestellten Nickelarenthiolatkomplexe beobachtet man in Abhängigkeit vom eingesetztem Arenthiolatliganden den Übergang von einer tetraedrischen Umgebung des Nickels in $[\text{Nibt}m\text{gp}(\text{STip})_2]$ zu einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie, wie sie in $[\text{Nibt}m\text{gp}(\text{bdt})_2]$ realisiert wurde. Ein Übergangszustand zwischen diesen Geometrien wird in $[\text{Nibt}m\text{gp}(\text{StmsPh})_2]$ gefunden.

Ausgehend von der stärker nucleophilen Verbindung $[\text{Nibt}m\text{gp}(\text{SePh})_2]$ wurden die selenidoverbrückten Komplexe $[\text{Feb}t\text{m}gp(\text{Se})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ und $[\text{Nibt}m\text{gp}(\text{Se})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ synthetisiert. Der letztgenannte heteronukleare Komplex ist hinsichtlich der Modellierung von Zentren der $[\text{NiFeSe}]$ -Hydrogenasen von großer Bedeutung. Als zusätzliches Ergebnis dieser Versuchsreihe wurde die neuartige, dreikernige Verbindung $[\text{Feb}t\text{m}gp\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ erhalten. Dieser Clustertyp ist bis jetzt nur als phosphidosubstituiertes Derivat mit $\text{M} = \text{Pt}$ bzw. Pd bekannt.

Der zweite Teil der Arbeit zielte auf die Darstellung von dinuklearen Nickelkomplexen mit multifunktionellen N,S-Chelatliganden. Diese Verbindungen können hinsichtlich der Schwefelverbrückung ihrer beiden Nickelatome als Modellsysteme für $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenasen dienen. Ihre EXAFS-spektroskopische Untersuchung ermöglichte eine Weiterentwicklung der Auswertungsverfahren für die eindeutige Abstandsbestimmung im biologischen System. Die Koordinationszahl des Nickels in den synthetisierten dinuklearen Komplexen konnte durch geeignete Wahl verschiedener Edukte (Nickelsalz, Chelatligand) gesteuert werden. So ergab der Einsatz der chiral modifizierten Liganden des $[\text{N}_2^R\text{S}^{\text{Me}}]$ -Typs die binuklearen Verbindungen $[\text{Ni}_2(\text{Mor}p\text{ON}^i\text{PrS}^{\text{Me}})_2(\text{Cl})_2]$ (KZ: 4/4), $[\text{Ni}_2(p\text{N}_2^i\text{PrS}^{\text{Me}})_2(\text{acac})]^+$ (KZ: 4/5),

$[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{Cl})_2]$ (KZ: 5/5), $[\text{Ni}_2(\text{hPipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{acac})]^+$ (KZ:4/6), sowie $[\text{Ni}_2(\text{PipN}^{\text{Me}}\text{N}^{\text{iPr}}\text{S}^{\text{Me}})_2(\text{OAc})_2]$ (KZ: 6/6).

Der dritte Teil der Arbeit umfasst die Synthese und Untersuchung neuer gemischtvalenter Kupferkomplexe als strukturelle Modelle des Cu_A -Zentrums der Cytochrom-c-Oxidase (CCO). Hierzu wurden mehrzählige Ligandensysteme des $\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_x^{\text{Me}}$ -Typs ($x = 1; 2$) entwickelt, in denen der Einfluss von Faktoren wie z.B. der Zähigkeit und der Größe des Bisswinkels auf ihre Koordinationsfähigkeit analysiert wurden. Als Ergebnis der Umsetzungen von Cu(II)-Salzen mit unterschiedlichen Chelatliganden des $\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_x^{\text{Me}}$ -Typs ($x = 1; 2$) konnte unter Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) Komplexe vom Typ $[\text{Cu}_4(\text{N}_2^{\text{R}}\text{S}_x^{\text{Me}})_2]$ mit einem bisphenoidalen Cu_4 -Grundgerüst erhalten werden. Reaktionen mit Ag(I)-Salzen ergaben das isostrukturelle M_4 -Grundgerüst. Gemischtvalente, höherkernige Kupferkomplexe konnten hier erstmals durch Reaktion der Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{pN}_2^{\text{R}}\text{S}^{\text{Me}})_2]$ mit den leicht halogenradikalbildenden Lösungsmitteln Chloroform oder Bromoform erzeugt werden. Die Bildung der Komplexe wurde mittels UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen verfolgt. Die röntgenographische Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt, dass es sich um achtkernige Kupferkomplexe des Typs $[\text{Cu}_3(\text{pN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_3\text{Cu}_5\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) handelt. Eine weitere Möglichkeit ihrer gezielten Darstellung ist die Reaktion desselben Eduktkomplexes mit Triplett-Sauerstoff in Gegenwart geeigneter Halogenidionen. Bei Verwendung von $\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}}$ als Chelatligand bildet sich unter diesen Reaktionsbedingungen der zehnkernige gemischtvalente Komplex $[\text{Cu}_4(\text{eN}_2^{\text{Me}}\text{S}_2^{\text{Me}})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$.

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, besitzt der Verbindungstyp $[\text{NibtmgpY}_2]$ ($\text{Y} = \text{SAr}, \text{SeAr}$) ein hohes Synthesepotential. Weiterführende Reaktionen des trinuklearen Precursorkomplexes $[\text{NibtmgpY}_2\text{Fe}_x(\text{CO})_z]$ mit Chalcogenen könnten zu interessanten strukturellen Modellkomplexen für die $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase führen.

Die Darstellung von weiteren gemischtvalenten polynuklearen Kupferkomplexen mit modifizierten N/S-Chelatliganden, die hier erstmals über ein neues Syntheseprinzip über halogenierte Methanderivate zugänglich gemacht wurden, bietet ein großes Aufgabenfeld für fortführende Arbeiten zur Modellierung von polynuklearen kupferhaltigen Enzymen.

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse tragen zum besseren Verständnis der koordinativen Umgebung der aktiven Zentren der $[\text{NiFeSe}]$ -Hydrogenasen und des Cu_A -Zentrums in der Cytochrom-c-Oxidase bei.

VIII. Anhang

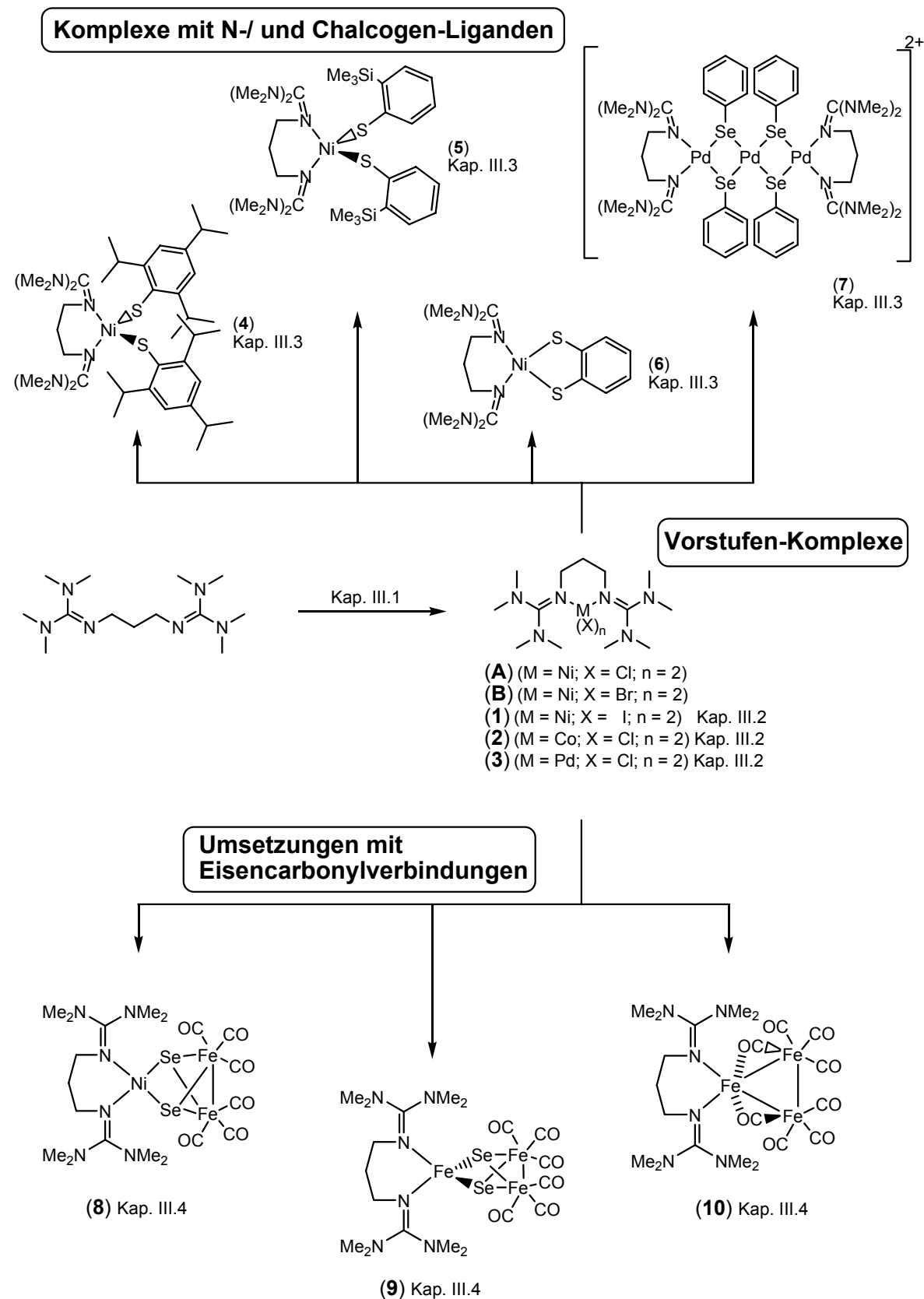


Abb. VIII-1: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen des Kapitels III.

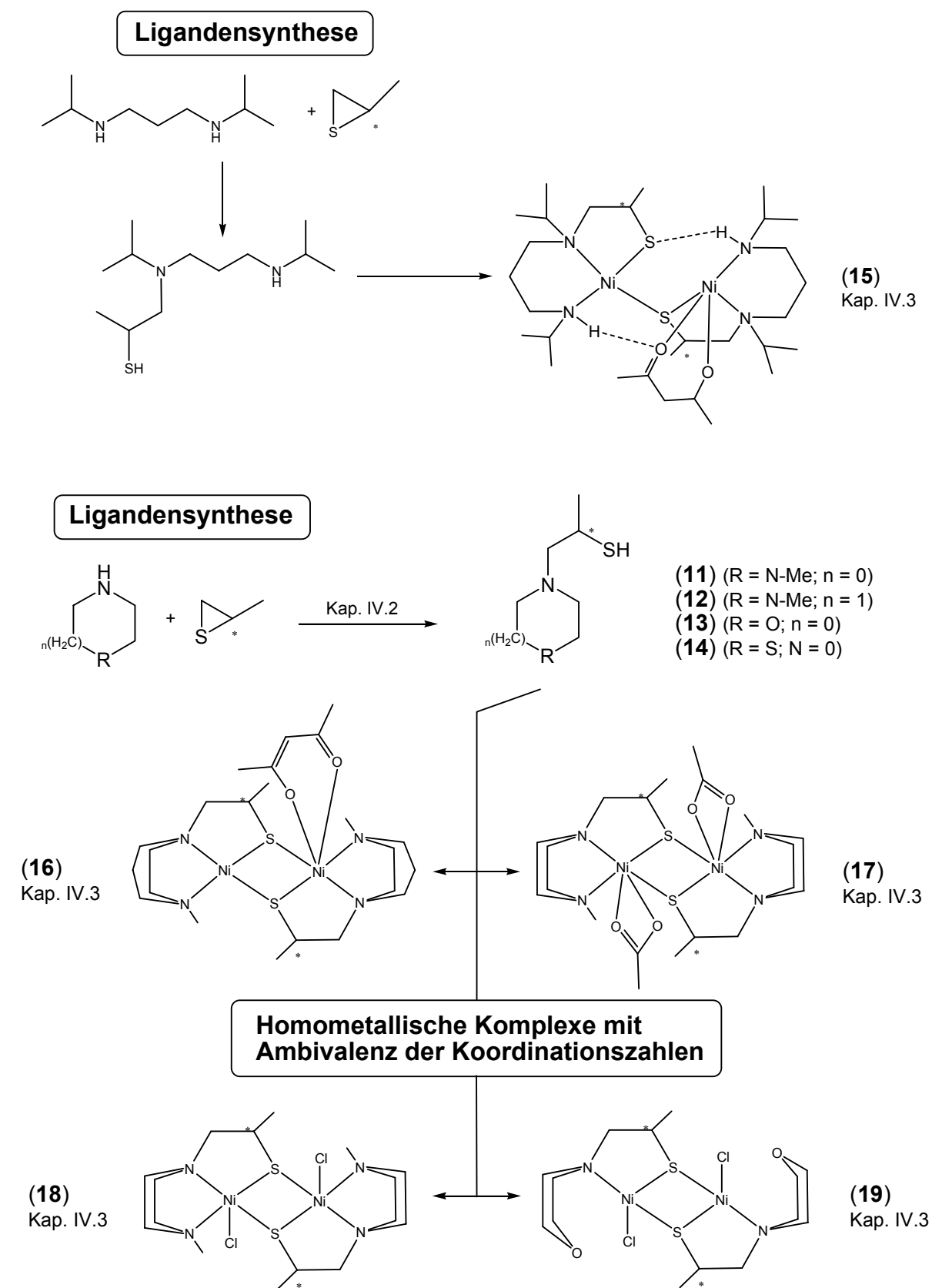


Abb. VIII-2: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen des Kapitels IV.

Homometallische Komplexe

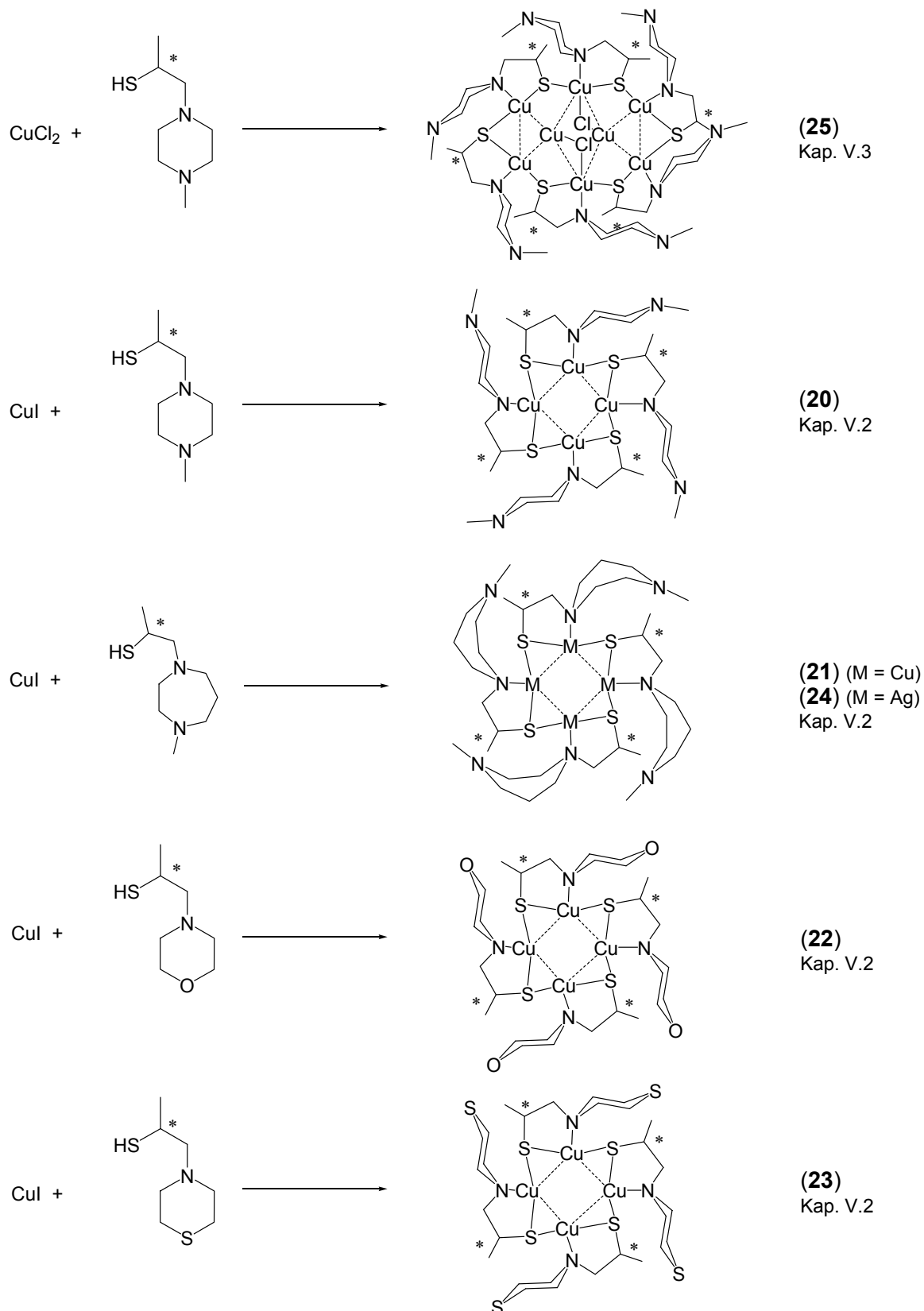
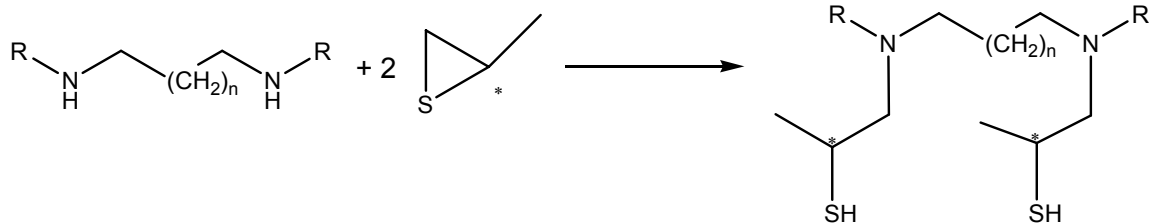


Abb. VIII-3: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen der Kapitel V.2-V.3.

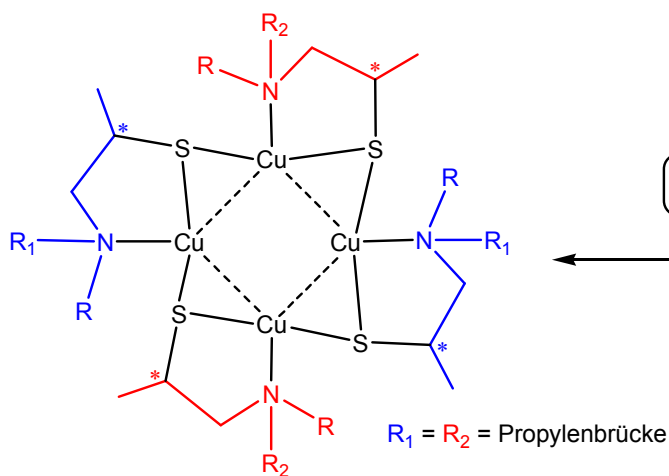
Ligandensynthese



(26) (R = Me; n = 1)

(27) (R = Et ; n = 1)

(28) (R = Me; n = 0)

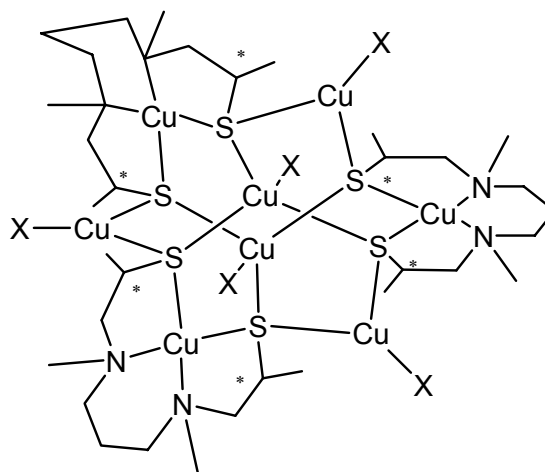


(29) (R = Me) Kap. V.4

(30) (R = Et) Kap. V.4

Homometallische Komplexe

Gemischtvalente Kupferkomplexe



(31) (X = Cl) Kap. V.5

(32) (X = Br) Kap. V.5

Abb. VIII-3: Schematische Zusammenfassung der Reaktionen und Verbindungen des Kapitels V.4.

