

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

Dipl. Chem. Andreas J. Heuwing

Zielsetzung dieser Arbeit war die Synthese und Untersuchung von Komplexen mit polyfunktionellen N,S-Chelatliganden zur gezielten strukturellen Modellierung aktiver Zentren von nickel- bzw. kupferenthaltenden Enzymen.

Es wurden dafür Vorstufenkomplexe $[\text{NiX}_2\text{btmgp}]$ mit geeigneten Arenchalkogenolaten umgesetzt. Durch Reaktion der erhaltenen Synthone mit Eisencarbonylverbindungen konnten dreikernige Komplexe synthetisiert werden, die hinsichtlich der Modellierung von Zentren der $[\text{NiFeSe}]$ -Hydrogenasen von Bedeutung sind. Als weiteres Ergebnis dieser Umsetzungen wurde eine neuartige dreikernige Verbindung vom Strukturtyp $[\text{Fe}(\text{btmgp})\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ erhalten. Weiterhin konnten diverse dinukleare Nickelkomplexe mit unterschiedlichen Koordinationszahlen am Nickel dargestellt werden. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen konnten durch geeignete Wahl der Edukte (Nickelsalz, Chelatligand) gesteuert werden konnten.

Für die Untersuchung neuer gemischtvaleenter Kupferkomplexe, wurden mehrzähnige Ligandensysteme des $\text{N}_2^R\text{S}_x^{Me}$ -Typs ($x = 1; 2$) entwickelt. Im Ergebnis konnten Komplexe vom Typ $[\text{Cu}_4(\text{N}_2^R\text{S}_x^{Me})_2]$ synthetisiert werden. Gemischtvalente Kupferkomplexe konnten durch Reaktion der Verbindung $[\text{Cu}_4(p\text{N}_2^R\text{S}^{Me})_2]$ mit halogenradikalbildenden Lösungsmitteln (z. B. CHCl_3) oder mit Triplet-Sauerstoff in Gegenwart von Halogenidionen erzeugt werden. Die röntgenographische Untersuchung zeigt, dass es sich um achtkernige Kupferkomplexe des Typs $[\text{Cu}_3(p\text{N}_2^{Me}\text{S}_2^{Me})_3\text{Cu}_5\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) handelt. Bei Verwendung von $e\text{N}_2^{Me}\text{S}_2^{Me}$ als Chelatligand bildet sich der zehnkernige Komplex $[\text{Cu}_4(e\text{N}_2^{Me}\text{S}_2^{Me})_4\text{Cu}_6\text{I}_6]$.