

# Übergangsmetallkomplexe Schwefel-haltiger Ligandsysteme: Untersuchungen zur Stabilität, Reaktivität und katalytischen Aktivität

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)



---

seit 1558

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Susanne Kaiser  
geboren am 24. Januar 1981 in Bad Salzungen

## Gutachter

1. Prof. Dr. Winfried Plass, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 17.03.2010

— *Meiner Familie* —

*“Der Flüchtige hat einen Weg; wer ihm nachsetzt hundert.”*

Friedrich Schiller (Demetrius)



---

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle meinem wissenschaftlichen Betreuer Herrn Prof. Winfried Plass für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Das freie wissenschaftliche Arbeiten sowie die hilfreichen Hinweise und Anregungen zum Thema haben maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Wolfgang Imhof danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Außerdem möchte ich allen MitarbeiterInnen des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie und des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie für die Durchführung verschiedenster Analysen danken. Im Besonderen bedanke ich mich bei Herrn Dr. M. Friedrich und Frau B. Rambach für die Durchführung zahlreicher ESR-Experimente und bei Herrn Dr. M. Rudolph für die Unterstützung bei elektrochemischen Untersuchungen und Auswertungen. Herrn Dr. H. Görls danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Stefanie Tschierlei aus der Arbeitsgruppe von Prof. J. Popp danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Raman-Spektren.

Außerdem danke ich allen meinen Forschungsstudenten und den Azubis David Hertz und Jana Gensel, die auch Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben und mir so manche Synthese abgenommen haben.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der AG Plass möchte ich mich herzlich für das freundschaftliche Arbeitsverhältnis, die gute Zusammenarbeit, die Tipps und Diskussionen bedanken. Die Unternehmungen auch neben der Laborarbeit haben viel Spaß gemacht. Ein besonderer Dank geht hierbei an Dr. Axel Buchholz für seine Hilfe bei zahllosen Fragen, vielen kleinen und großen technischen Problemen und bei der Auswertung von Kristallstrukturanalysen. Speziell danke ich auch Dr. Eike T. Spielberg für seine wertvolle Hilfe bei der Auswertung und Diskussion ESR-spektroskopischer Daten und für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Des Weiteren danke ich auch Dr. Anja Burkhardt und Juliane Bauer für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ganz herzlich möchte ich mich bei allen meinen Freunden bedanken, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und mit denen ich meine Jenaer Doktorandenzeit genossen habe. Ein besonderer Dank geht dabei an meine "Tanzpartnerin" Martina und meine liebe Schwester

---

Christine für die schnelle Rechtschreibkorrektur der Arbeit und ihre Motivation. Ein großer Dank gilt weiterhin meiner Familie und insbesondere meinen Eltern, die mich immer in allen Belangen unterstützt haben und deren Geduld und Zuspruch mir viel bedeuten.

Nicht zuletzt danke ich von Herzen meinem Lebenspartner Robert, der mich durch alle Höhen und Tiefen des Doktorandenalltags liebevoll und unterstützend begleitet hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Schwefel-Donoren in biologischen Systemen</b>	<b>3</b>
<b>2 Koordinationschemie mit Schwefel-haltigen Liganden</b>	<b>7</b>
2.1 Oxidationskatalysen am Beispiel der Oxotransferasen . . . . .	8
2.2 Nitrilhydratasen . . . . .	11
<b>3 Zielstellung und Motivation</b>	<b>15</b>
<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
<b>4 Charakterisierung der Ligandsysteme</b>	<b>19</b>
4.1 Schiff'sche Basen des <i>o</i> -Mercaptoacetophenons mit Hydraziden . . . . .	19
4.2 Schiff'sche Basen des <i>o</i> -Mercaptoacetophenons mit L-Aminosäureydraziden . .	22
4.3 Schiff'sche Basen des <i>o</i> -Mercaptoacetophenons mit Aminen . . . . .	23
<b>5 Vanadium- und Molybdän-Komplexe</b>	<b>25</b>
5.1 Synthetische Vorbetrachtungen . . . . .	25
5.2 Vanadium(IV)-Komplex von H <sub>2</sub> tsalhyph . . . . .	27
5.2.1 Charakterisierung . . . . .	28
5.2.2 Elektrochemie und Redoxverhalten . . . . .	29
5.3 <i>cis</i> -Dioxomolybdän(VI)-Komplex von H <sub>2</sub> tsalhyph . . . . .	34
5.3.1 Charakterisierung . . . . .	35
5.3.2 Katalytische Aktivität . . . . .	36
<b>6 Nickel-, Kobalt- und Eisen-Komplexe</b>	<b>41</b>
6.1 Nickel-Komplexe . . . . .	41
6.1.1 Synthesevarianten . . . . .	41

6.1.2	Charakterisierung und Kristallstrukturen . . . . .	45
6.2	Kobalt-Komplexe . . . . .	50
6.2.1	Synthesevarianten . . . . .	50
6.2.2	Charakterisierung und Kristallstrukturen . . . . .	54
6.3	Eisen-Komplexe . . . . .	59
6.3.1	Syntheseversuche . . . . .	60
6.3.2	Eisen(II)-Komplex von H <sub>2</sub> tsalhyph . . . . .	61
6.4	Sulfonat-Komplexe von Kobalt(II) und Eisen(II) . . . . .	63
6.4.1	Synthesestrategie und Charakterisierung . . . . .	63
6.4.2	Mechanistische Betrachtungen . . . . .	67
6.5	Untersuchungen zur Nitrilhydratase-Aktivität . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>75</b>
	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>85</b>
<b>9</b>	<b>Synthese</b>	<b>87</b>
9.1	Liganden . . . . .	87
	H <sub>2</sub> tsalhyph ( <b>2</b> ) . . . . .	87
	H <sub>2</sub> tsalhytph ( <b>3</b> ) . . . . .	87
	H <sub>2</sub> tsaltsc ( <b>4</b> ) . . . . .	88
	H <sub>2</sub> tsalhytyr ( <b>5</b> ) . . . . .	89
	H <sub>3</sub> tsabhea ( <b>6</b> ) . . . . .	89
	Htsaluns-penp ( <b>7</b> ) . . . . .	90
	SNtsalhyph ( <b>8</b> ) . . . . .	91
	Bis-(2-acetylphenyl)disulfid ( <b>12</b> ) . . . . .	91
9.2	Metallkomplexe . . . . .	92
	[V(tsalyph) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> ) . . . . .	92
	[MoO <sub>2</sub> (tsalyph) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ) . . . . .	93
	[{Ni(tsalyph)} <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ) . . . . .	93
	[{Ni(tsalytph)} <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ) . . . . .	94
	[{Ni(tsaltsc)} <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ) . . . . .	95
	[{Ni(tsaltbh)} <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> ) . . . . .	96



[Ni(tsal) <sub>2</sub> ] ( <b>20</b> ) . . . . .	97
[{Ni(saltbh)} <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> ) . . . . .	97
[Co <sub>4</sub> (tsalhyph) <sub>6</sub> ] ( <b>23</b> ) . . . . .	98
[Co <sub>4</sub> (tsalhytph) <sub>6</sub> ] ( <b>24</b> ) . . . . .	99
[Co <sub>4</sub> (tsaltsc) <sub>6</sub> ] ( <b>25</b> ) . . . . .	100
[Co(tsal) <sub>3</sub> ] ( <b>26</b> ) . . . . .	100
[Co(saltda) <sub>3</sub> ] ( <b>28</b> ) . . . . .	101
[Fe(saltda) <sub>3</sub> ] ( <b>30</b> ) . . . . .	102
[Fe(Htsalhyph) <sub>2</sub> ] ( <b>31</b> ) . . . . .	102
[Fe(tsal) <sub>2</sub> ] ( <b>32</b> ) . . . . .	103
[Co(H <sup>SO<sub>3</sub></sup> tsalhyph) <sub>2</sub> ] ( <b>33</b> ) . . . . .	103
[Co(H <sup>SO<sub>3</sub></sup> tsalhytph) <sub>2</sub> ] ( <b>34</b> ) . . . . .	104
[Fe(H <sup>SO<sub>3</sub></sup> tsalhyph) <sub>2</sub> ] ( <b>35</b> ) . . . . .	104
[Fe(H <sup>SO<sub>3</sub></sup> tsalhytph) <sub>2</sub> ] ( <b>36</b> ) . . . . .	105
<b>10 Katalyse</b>	<b>107</b>
10.1 Oxotransfer . . . . .	107
10.2 Sulfoxidation . . . . .	107
10.3 Nitrilhydrolyse . . . . .	108
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
<b>Anhang</b>	<b>115</b>
<b>Angaben zu Kristallstrukturuntersuchungen</b>	<b>117</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>127</b>
<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>129</b>
<b>Curriculum vitae</b>	<b>130</b>



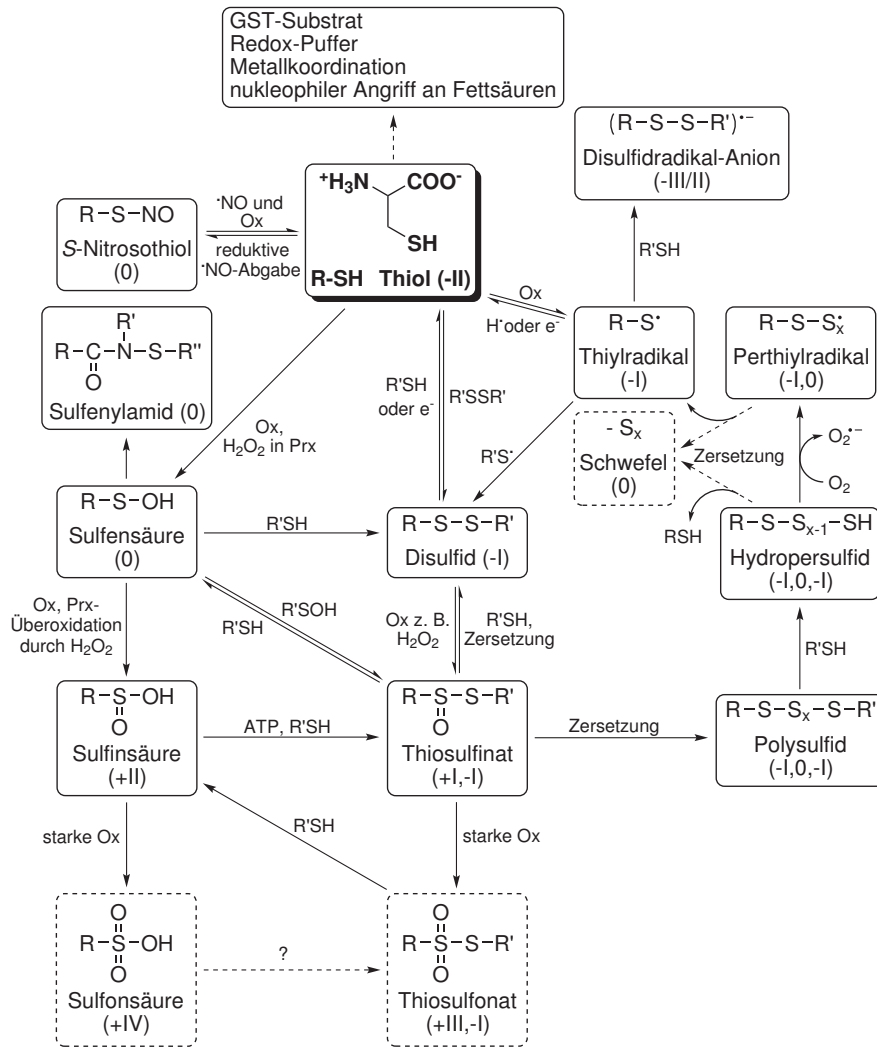
# Einleitung



# 1 Schwefel-Donoren in biologischen Systemen

Schwefel kommt in Proteinen als Bestandteil der essentiellen Aminosäuren Cystein und Methionin vor. Die Redoxaktivität dieser Aminosäuren unter physiologischen Bedingungen erlaubt eine erstaunliche Vielfalt an posttranslatorischen Proteinmodifikationen, Metall-unabhängigen Redoxreaktionen und ungewöhnlichen Chalkogen-Redoxstufen. Im Gegensatz zu allen anderen Aminosäuren kann Cystein als “Redox-Chamäleon” an verschiedenartigen Redoxreaktionswegen einschließlich Austausch- und Radikalreaktionen als auch Atom-, Elektron- und Hydrid-Transfer-Reaktionen teilhaben. Im menschlichen Körper tritt Cystein in diversen Oxidationsstufen auf, von denen jede ganz individuelle chemische Eigenschaften (z. B. Redoxaktivität, Metallanbindung) und biologische Aktivitäten aufweist. Während die meisten redoxaktiven Metall-Cofaktoren *in vivo* nur in zwei oder drei Oxidationsstufen vorkommen, kann die Thiol-Gruppe im Cystein mit dem Schwefel in seiner vollständig reduzierten Form (formale Oxidationszahl  $-2$ ) eine Reihe an Reaktionen eingehen und es können somit bis zu zehn Oxidationsstufen (d. h. von  $+6$  bis  $-2$  einschließlich gebrochener Oxidationszahlen) gefunden werden. In Abbildung 1.1 ist eine Auswahl dieser biologisch relevanten Schwefel-Spezies des Cysteins zusammengefasst.

Am Beispiel des essentiellen Tripeptids Glutathion ( $\gamma$ -Glu-Cys-Gly, GSH), welches u. a. für die Aufrechterhaltung des intrazellulären Redoxgleichgewichts verantwortlich ist, wird die Redoxaktivität des Schwefels *in vivo* weiterhin deutlich. GSH ( $E^{\circ'}(\text{GSSG}/2 \text{ GSH}) \approx -250 \text{ mV}$  (NHE)) ist leicht zum Disulfid (GSSG) oxidierbar. Das GSH/GSSG-Verhältnis reguliert das allgemeine intrazelluläre Thiol-Redoxpotential. Unter oxidativem Stress sinkt dieses Verhältnis und hat Einfluss auf zelluläre Proteine, die DNA und Membranen. Oxidativer Stress wird mit einer Reihe menschlicher Erkrankungen in Zusammenhang gebracht, die sich von neurodegenerativen Bedingungen wie der Alzheimer’s Krankheit und rheumatoider Arthritis bis hin zu Diabetes und Krebs erstrecken. Dieser pathologische Umstand ist von einem Ungleichgewicht zwischen zellulären oxidierenden und reduzierenden Spezies sowie der Anwesenheit reaktiver Sauerstoff-Spezies, die wiederum oxidative Schädigungen an Biomolekülen verursachen können, charakterisiert. Disulfide sind dabei nicht notwendigerweise die Endprodukte der Cystein-Oxidation unter oxidativem Stress. Die Weiteroxidation von Disulfiden kann zu hoch



**Abbildung 1.1:** Übersicht einiger biologisch relevanter Schwefel-Spezies und Modifikationen des Cysteins sowie deren komplexe Bildungs- und Umwandlungswege. Römische Zahlen in Klammern kennzeichnen die formalen Oxidationsstufen des Schwefels. Inerte Endprodukte ohne Redoxaktivität und Produkte ohne bestätigte Redox-bezogene biochemische Bedeutung sind mit gestrichelten Linien eingerahmt. (GST: Glutathion-S-transferase Prx: Peroxiredoxin).<sup>1</sup>

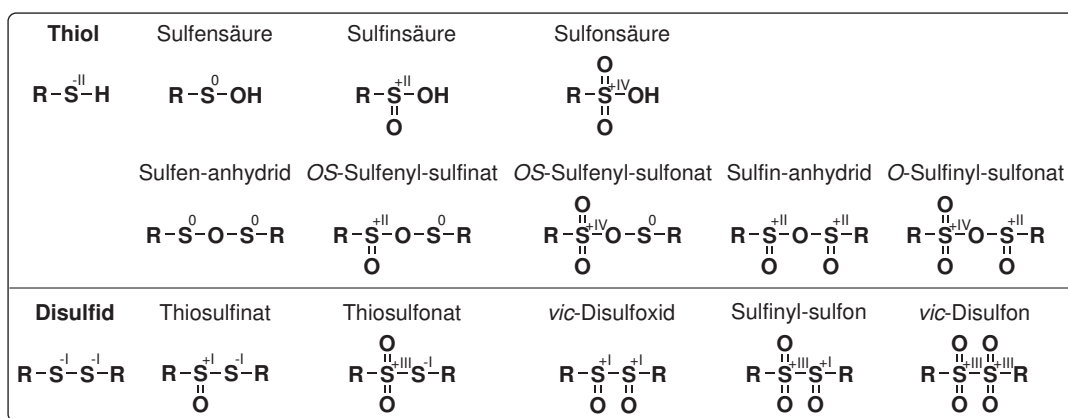
reaktiven Disulfid-*S*-monoxiden (Thiosulfinate  $RS(O)SR$ ) und Disulfid-*S*-dioxiden (Thiosulfonate  $RS(O)_2SR$ ) führen. Disulfid-*S*-oxide unterstützen einen Reaktionsweg des Cysteins über Redoxkaskaden, die sowohl Sulfen- und Sulfinensäuren als auch Gluthathionylierungen von Proteinen mit einbeziehen. Diese “aktivierten” Disulfide reagieren rasch mit Thiol-Gruppen in Proteinen und Enzymen und können deren Deaktivierung verursachen.

Unter mechanistischen Gesichtspunkten ist GSH an Elektron-Transfer-, Atom-Transfer und Thiol/Disulfid-Austausch-Reaktionen beteiligt und reagiert mit einer Vielzahl zellulärer Oxidantien. GSH und dessen zugehörige Redoxproteine können daher als eine Art “Schaltzentrale” der zellulären Redoxchemie angesehen werden, die ganz verschiedenartige Redoxmechanismen einschließt.<sup>1-3</sup>

Die Entstehung der Disulfid-*S*-oxide ist erwartungsgemäß nicht ausschließlich auf Glutathion-Derivate begrenzt, sondern umfasst ebenso die direkte Bildung zwischen zwei Cystein-Resten des gleichen Proteins oder zwischen einem Cystein-Rest eines Proteins und einem freien exogenen Thiol. Der erste Beweis für eine mögliche intramolekulare Thiosulfinat-Bildung in einem Protein wurde zuerst 1998 anhand einer in-vitro-Studie zur Reaktivität von Zink-Finger-analogen Proteinen gegenüber Oxidationsmitteln beschrieben.<sup>4</sup>

Um die Redoxchemie von Schwefel-Verbindungen im Allgemeinen (unabhängig vom Cystein) noch einmal zusammenzufassen und zu benennen, ist in Abbildung 1.2 eine Übersicht möglicher Oxoschwefel-Spezies dargestellt. Bei der Oxidation von Thiolen und Disulfiden können, abgesehen von der Sulfonsäure als letztendliches Oxidationsprodukt, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen eine Vielzahl intermediärer Schwefel-Verbindungen auftreten. In Anbetracht der Oxidationstufen des Schwefels ist dabei ein Disulfid das erste Oxidationsprodukt eines Thiols. Entsprechend können die weiteren oxidierten Intermediate von Thiolen und Disulfiden in zwei Produktgruppen unterteilt werden. Diese beinhalten zum einen Verbindungen mit zwei verbrückenden Schwefelatomen und einer variablen Anzahl an Sauerstoffatomen (Disulfid-*S*-oxide) und zum anderen Oxoschwefelsäuren wie Sulfen- und Sulfinensäuren einschließlich ihrer Anhydride. Beide Gruppen können jedoch nicht streng voneinander separiert werden, da zusätzliche Umwandlungen zwischen den einzelnen Intermediaten stattfinden und das gleiche Oxidationsmittel darüber hinaus zu Produkten beider Verbindungsgruppen führen kann. In diesem Zusammenhang wird deutlich die Komplexität dieser Chemie erkennbar.<sup>5,6</sup>

Die Thiolat-Gruppe auch im biologisch relevanten Cystein ist nicht ausschließlich redoxaktiv, sondern geht außerdem mit einer breiten Auswahl an Metallionen koordinative Bindungen ein. Zahlreiche Proteine enthalten beispielsweise Zink-Schwefel-Zentren mit strukturellen



**Abbildung 1.2:** Oxoschwefel-Verbindungen ausgehend von Thiolen und Disulfiden. Römische Zahlen kennzeichnen die formalen Oxidationsstufen des Schwefels.<sup>5,6</sup>

(z. B. Zink-Finger-Proteine), katalytischen (z. B. Alkohol-Dehydrogenasen) und regulatorischen/inhibitorischen Eigenschaften (z. B. Glyceraldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase). Darüber hinaus existieren weitere Metalloenzyme, in deren aktiven Zentren Thiolat-Liganden und davon abgeleitete Schwefel-haltige Ligandstrukturen an einem Metallzentrum koordinieren und deren katalytische Aktivität entscheidend von der Redoxaktivität und den allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser Schwefel-Donoren abhängig ist. Beispielhaft werden dazu im folgenden Kapitel die Enzymklassen der Oxotransferasen und Nitrilhydratase vorgestellt.

Schließlich kann die Verknüpfung beider Haupteigenschaften der Thiol-Gruppe (d. h. Metallkoordination und Redoxaktivität) auf der Basis Cystein-abhängiger Reaktionen eine gewisse Redoxkontrolle von Metallkoordinationsreaktionen bzw. eine Metallkontrolle der Schwefel-Redoxaktivität in biologischen Systemen erzielen. Dabei bildet das zugrunde liegende Gebiet der Übergangsmetall-Schwefel-Chemie den Ausgangspunkt zu derartigen Ansätzen und Untersuchungen.



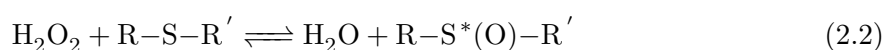
## 2 Koordinationschemie mit Schwefel-haltigen Liganden

Die Übergangsmetall-Schwefel-Chemie ist von immenser industrieller, technologischer und biologischer Bedeutung und wurde u. a. von STIEFEL et al. erfolgreich in ihren vielseitigen Facetten bearbeitet und diskutiert. Industrielle Anwendungen findet man in vielfältigen Gebieten wie der Katalyse, dem Korrosionsschutz sowie der Metallrückgewinnung. Bei technologischen Applikationen spielt die Metall-Schwefel-Chemie insbesondere in der Elektronik, bei der Batterieherstellung, in Photovoltaikmaterialien sowie bildgebenden Magnetresonanz- und Kontrastmitteln eine wichtige Rolle. Die biologische Relevanz wird am Vorkommen zahlreicher Metallionen (z. B. V, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mo und W) und Schwefel-haltiger Liganden in vielen Metall-Schwefel-Enzymen und Elektron-Transfer-Proteinen deutlich. Die Vielzahl dieser Liganden schließt sowohl die Aminosäuren Cystein und Methionin, Sulfide, Hydrosulfide und Polysulfide als auch Schwefel-Radikale und Dithiolene mit ein. So existiert in allen Formen des Lebens eine Reihe essentieller Schwefel-haltiger Biomoleküle wie z. B. Ferredoxine, Hydrogenasen, Nitrogenasen, Oxidasen und Reduktasen, die insgesamt unentbehrlich für den globalen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefel-Kreislauf sind.<sup>7,8</sup>

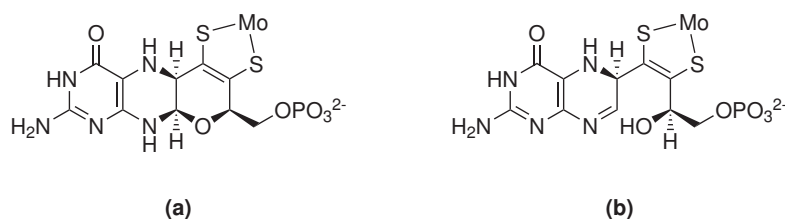
Die aktiven Zentren von Molybdän- und Wolfram-Enzymen weisen dabei mit dem Pterin-Dithiolen-Ligand Molybdopterin (vgl. Abb. 2.1 im Abschnitt 2.1) die komplexesten Ligand-Strukturen auf. In den katalytischen Reaktionen einiger dieser Enzyme treten darüber hinaus seltene reaktive Sulfido- und Hydrosulfido-Liganden auf. In diesem Zusammenhang werden im folgenden Abschnitt diese Molybdän-abhängigen Enzyme, sogenannte Oxotransferasen, exemplarisch unter dem Gesichtspunkt enzymatischer Oxidationskatalysen näher charakterisiert. Als eine weitere wichtige Klasse Schwefel-haltiger Metalloenzyme werden außerdem die Nitrilhydratasen vorgestellt, die im Vergleich zu anderen Enzymen neben Thiolat-Liganden (Cystein) auch oxidierte Schwefel-Donoren im aktiven Zentrum enthalten. Dieses Strukturmerkmal hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität und katalytische Aktivität dieser Enzyme.

## 2.1 Oxidationskatalysen am Beispiel der Oxotransferasen

Die Übergangsmetalle Molybdän und Vanadium sind hinsichtlich ihres enzymatischen Auftretens und ihrer Relevanz für eine Vielzahl von Reaktionen im Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffmetabolismus der meisten Organismen von großem Interesse. Die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak durch Stickstoff-fixierende Mikroorganismen ist ein entscheidender Teilprozess im globalen Stickstoffkreislauf und wird von Molybdän-abhängigen Enzymen, den sogenannten Nitrogenasen, aber auch von alternativ vorkommenden Vanadium-abhängigen Nitrogenasen (v. a. unter Molybdän-Mangel) katalysiert. Die Bedeutung von Vanadium für physiologisch relevante Funktionen und damit als Biometall wird auch bei der katalytischen Oxidation von Halogeniden ( $X^-$ ) mittels Wasserstoffperoxid zu den korrespondierenden hypohalogenigen Säuren (HOX) deutlich (vgl. Gleichung 2.1). Sogenannte Vanadium-Haloperoxidasen (V-HPO) katalysieren diese Reaktion, indem das Metallion im aktiven Zentrum die heterolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids aktiviert.<sup>9</sup> Die Fähigkeit von V-HPO, in Gegenwart von Wasserstoffperoxid eine reaktive Peroxo-Spezies zu bilden, ermöglicht auch die Oxidation anderer Substrate. So konnte erst kürzlich gezeigt werden, dass V-HPO die asymmetrische Oxidation prochiraler Sulfide katalysieren (vgl. Gleichung 2.2). Für den Katalysemechanismus wird ein nukleophiler Angriff des Substrats (Sulfid) am positivierten Sauerstoffatom der Peroxo-Gruppe am redoxinierten Metall(V)-Zentrum postuliert.<sup>10-12</sup> Aufgrund der Schrägbeziehung und chemischen Ähnlichkeit zwischen Vanadium und Molybdän sind Sulfoxidationsreaktionen auch mit Molybdän-abhängigen Katalysatoren möglich.



Darüber hinaus existiert noch eine Reihe weiterer Molybdän-abhängiger Metalloenzyme, wie die DMSO-Reduktase, die Xanthin-Oxidase und die Sulfit-Oxidase, welche insgesamt zur Klasse der Oxotransferasen zu zählen sind. Mit Ausnahme der bakteriellen Nitrogenasen wird das Metallzentrum aller Molybdän-haltigen Enzyme von einem Protein-unabhängigen organischen Ligand, dem Molybdopterin-Cofaktor, über dessen Dithiolen-Einheit koordiniert (vgl. Abb. 2.1). Insbesondere bei der Stabilisierung physiologisch relevanter Oxidationsstufen, zur Vermeidung von Aggregationen und zur Verhinderung der gewöhnlich irreversiblen  $\mu$ -Oxo-Dimerisierung am Metallzentrum ist eine Schwefel-reiche Koordinationsumgebung mit relativ großem sterischen Anspruch im Enzym-Zentrum unerlässlich. Neben der Proteinumgebung



**Abbildung 2.1:** Die zwei Formen des Molybdopterin in biologischen Systemen: **(a)** Pyranopterin-Form und **(b)** geöffnete Form. In prokaryotischen Enzymen ist die Phosphat-Gruppe üblicherweise an die Phosphat-Gruppe eines 5'-Nukleotids gebunden.<sup>8</sup>

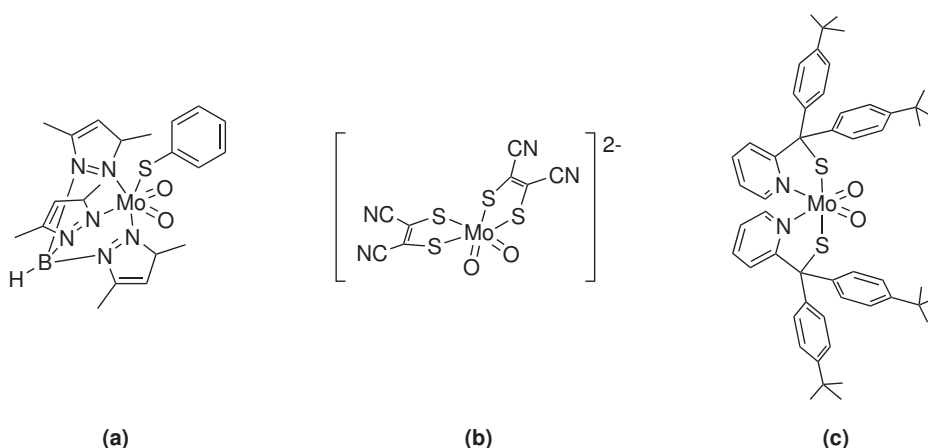
als vielzähniges abschirmendes Chelatsystem findet man im redoxaktiven Zentrum dieser einkernigen Molybdopterin-Enzyme Molybdän als essentielles Zentralteilchen der katalytisch aktiven Spezies.<sup>13–15</sup>

Mit der Entdeckung von Wolfram-Enzymen in thermophilen Bakterien und hyperthermophilen Archäobakterien und der Existenz von Molybdän/Wolfram-*Isoenzymen* gewannen auch andere Elemente als Molybdän-Ersatz für diese Klasse der Metalloenzyme an Bedeutung.<sup>16,17</sup>

Die wesentliche biologische Funktion dieser Enzyme besteht in der Katalyse von Sauerstoffatomtransfer-Reaktionen und gleichzeitigen Zweielektronenübergängen zwischen einem Substrat und räumlich getrennten Elektronenüberträgern wie Cytochromen und Eisen-Schwefel-Zentren. Dithiolene (wie auch Pterine) stellen dabei potentiell redoxaktive  $\pi$ -Systeme dar, wodurch ein Sauerstoffatomtransfer mit gekoppeltem Elektronentransfer erst möglich wird. Verschiedene Oxomolybdän- und Oxowolfram-Komplexe sind als Modellsysteme des aktiven Zentrums dieser Oxotransferase-Enzyme vielfach beschrieben und reproduzieren diese Sauerstoffatomtransfer(Oxotransfer, OAT)-Katalyse durch einen Wechsel zwischen einem Dioxometall(VI)- und einem Monooxometall(IV)-Zustand unter formaler Sauerstoffatomübertragung auf ein Substrat X, wie es in Gleichung 2.3 dargestellt ist.



Existierende Modellkomplexe lassen sich dabei zunächst in Dithiolen-haltige Systeme und Nicht-Dithiolen-Systeme unterteilen. Von XIAO et al. wurde beispielsweise ein Reaktionssystem entwickelt und diskutiert, welches einen sperrigen Hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borat-Ligand ohne Dithiolen-Einheit enthält ( $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{SPh})\text{Tp}]/[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{SPh})\text{Tp}]$ ), und das in der Lage ist, DMSO zu reduzieren und  $\text{PPh}_3$  katalytisch zu oxidieren (Abb. 2.2). Bei Anwesenheit von Wasser verläuft dabei die Rückoxidation der Molybdän(IV)-Spezies über ein  $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})(\text{SPh})\text{Tp}]$ -Intermediat.<sup>18</sup> THAPPER et al. unternahmen theoretische Untersuchun-



**Abbildung 2.2:** Beispiele für Oxotransferase-Modelle: **(a)** Der Nicht-Dithiolen-Komplex  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{SPh})\text{Tp}]$  ist in der Lage,  $\text{PPh}_3$  zu oxidieren.<sup>18</sup> **(b)** Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{mnt})_2]^{2-}$  mit Dithiolen-Liganden stellt ein Sulfit-Oxidase-Modell dar.<sup>19</sup> **(c)** Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{tBuL-NS})_2]$  ohne Dithiolen-Einheit reagiert mit einer Reihe von Enzymsubstraten.<sup>20,21</sup>

gen an dem Bis(dithiolen)-Modell  $[\text{MoO}_2(\text{mnt})_2]^{2-}$  ( $\text{mnt}^{2-} = 1,2\text{-Dicyanoethylendithiolat}$ ) der Sulfit-Oxidase (Abb. 2.2), wobei zwei Mechanismen für dieses System vorgeschlagen wurden. Zum einen wird ein direkter Angriff von Hydrogensulfit am Molybdän-Zentrum unter Bildung eines siebenfach koordinierten Intermediats und zum anderen ein direkter Angriff an einer der terminalen Oxo-Gruppen postuliert.<sup>19,22</sup> An einem weiteren Reaktionssystem, beschrieben von SCHULTZ und HOLM, wurde ein Oxotransfer mittels  $^{18}\text{O}$ -Isotopenmarkierung nachgewiesen und stöchiometrische Reaktionen mit einer Reihe von Substraten einschließlich der Enzymsubstrate  $\text{Me}_3\text{NO}$ , Arylamin-*N*-oxid,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{Ph}_2\text{SO}$  und  $\text{IO}_4^-$  durchgeführt. Der verwendete sterisch anspruchsvolle Ligand Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2-pyridylmethanthiolat ( $\text{tBuL-NS}^-$ ) verhindert die Bildung des katalytisch inaktiven  $\mu$ -Oxo-Molybdän(V)-Dimers (Abb. 2.2). Dieses System ist eines der besten Modelle für Oxotransferasen mit ausschließlich terminalen Oxo-Gruppen.<sup>20,21</sup> Vergleiche zwischen Molybdän- und Wolfram-*Isoenzymen* und zwischen isostrukturellen Molybdän- und Wolfram-Komplexen zeigen einen kinetischen Metalleffekt. Ein Oxotransfer vom Substrat zum Metall ( $\text{M}^{\text{IV}} \rightarrow \text{M}^{\text{VI}}\text{O}$ ) findet mit Wolfram schneller statt, während ein Oxotransfer vom Metall zum Substrat ( $\text{M}^{\text{VI}}\text{O} \rightarrow \text{M}^{\text{IV}}$ ) mit Molybdän schneller ist. Diese Effekte sind für *N*-Oxid- und *S*-Oxid-Substrate nicht besonders groß, haben jedoch auf Phosphorsubstrat-Oxidationen einen entscheidenden Einfluss.

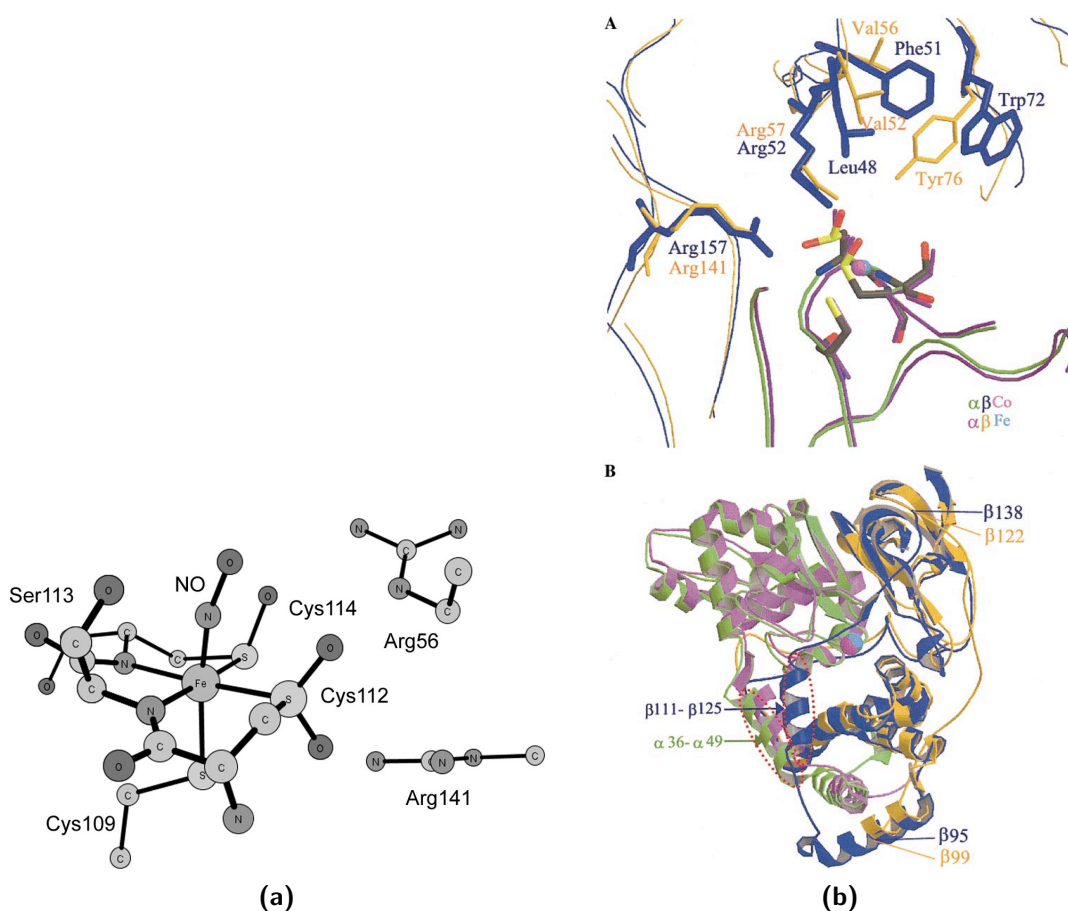
Die seit langer Zeit anerkannte universelle Rolle von Molybdän und Wolfram für diese Oxotransfer-Reaktionen wird durch Berichte über neue Nitrat-reduzierende Enzyme ohne Molybdän- oder Wolfram-Cofaktor abgeschwächt.<sup>23,24</sup> Aus dem Schwefel-oxidierenden Bakterium *Thioalkalivibrio nitratireducens* beispielsweise, welches unter Bedingungen von extrem

hohen pH-Werten und Salzkonzentrationen lebt, wurde eine Molybdän-freie Nitrat-Reduktase mit Vanadium und Häm *c* als Cofaktoren isoliert.<sup>25</sup> Aus diesem Grund wächst das Interesse an der Bedeutung von Vanadium im Hinblick auf neuartige Molybdän- bzw. Wolfram-freie Oxotransferase-Modellkomplexe und deren chemisches Verhalten während des Katalyseverlaufs. COONEY et al. veröffentlichten die Synthese fünffach koordinierter Oxovanadium(IV)-bis(1,2-dithiolat)-Komplexe, deren Wasserstoffbrückenwechselwirkungen vergleichbar sind mit denen im aktiven Zentrum einkerniger Molybdän-Enzyme.<sup>26</sup> ZHANG und HOLM demonstrierten verschiedene Oxotransfer-Reaktionen an relativ einfachen Vanadium(II-V)-Komplexen, die allerdings nicht unter katalytischen Bedingungen stattfanden.<sup>27</sup> Sie konnten eine reversible Reaktion für das Redoxpaar von Oxovanadium(V)- und Vanadium(III)-Zentren mit Sauerstoff-Akzeptoren bzw. Sauerstoff-Donoren (in diesem Fall Triphenylphosphan und Triphenylphosphanoxid) zeigen.

## 2.2 Nitrilhydratasen

Nitril-Hydratasen (NHasen) wurden zum ersten Mal in Mikroorganismen wie z.B. *Rhodococcus sp.* R312 und N771 und *Pseudomona chlorophis* entdeckt. Ihre biologische Funktion besteht in der selektiven Umwandlung von Nitrilverbindungen in deren korrespondierende Amide unter milden Bedingungen (pH = 7.5 und Raumtemperatur). NHasen stellen einen interessanten Baustein auf dem Gebiet der weißen Biotechnologie dar und werden seit 1985 von der japanischen Firma Nitto Chemical (jetzt Mitsubishi Rayon) verwendet, um auf enzymatischem Wege aus Acrylnitril Acrylamid herzustellen.<sup>28</sup> Die Vorteile der enzymatischen Katalyse ergeben sich durch Prozessvereinfachungen, Einsparung von Rohstoffen und Energie, vereinfachte Produktaufarbeitung und Reinigung sowie Reduktion von Neben- und Abfallprodukten.<sup>29</sup> NHasen können zur enantioselektiven Synthese von Amiden und zur Entfernung von Nitrilen aus verschmutzten Gewässern genutzt werden.

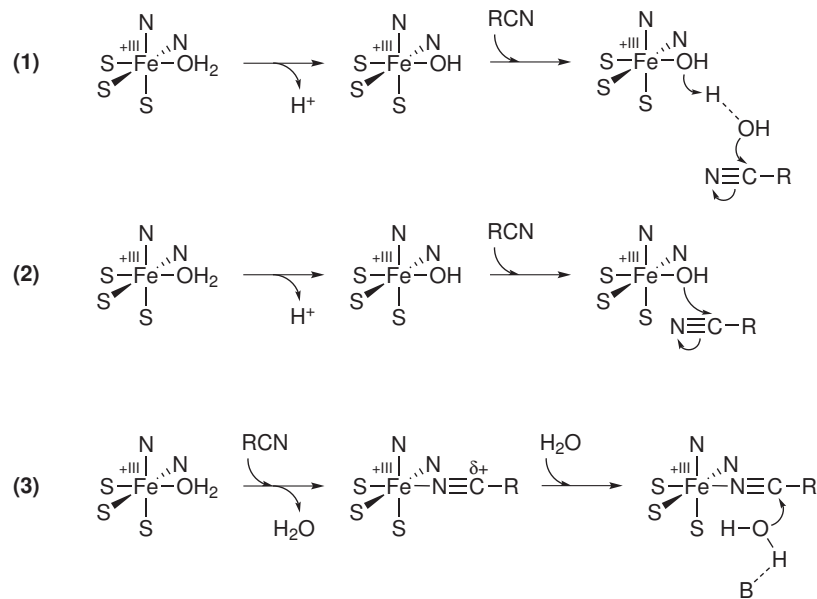
Im aktiven Zentrum der bisher isolierten NHasen findet man ausnahmslos nicht-Häm  $\text{Fe}^{3+}$  oder nicht-corrinoide  $\text{Co}^{3+}$  als redoxinertes Zentralion in der low-spin-Form. In der ersten Koordinationssphäre ist das Zentralatom von einem axialen Cysteinat-Schwefelatom (*trans* zum Inhibitor bzw. Substrat), zwei deprotonierten Carboxylamido-Stickstoff-Donoren aus dem Peptidrückgrad sowie zwei Cysteinat-Schwefel-Donoren in der äquatorialen Ebene koordiniert (Abb. 2.3a). Die sechste Koordinationsstelle wird in der aktiven Form durch  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^-$  besetzt. Zwei der Schwefelatome sind posttranslatorisch oxidiert, wobei eines als Sulfinat ( $^{114}\text{Cys-S}=\text{O}$ ) und das andere als Sulfinat ( $^{112}\text{Cys-S}=\text{O}_2$ ) vorliegt. Co-NHasen sind im Allgemeinen stabiler als Fe-NHasen. In der weiteren Koordinationssphäre des Zentralteilchens



**Abbildung 2.3:** Veranschaulichungen zu Co- und Fe-NHasen. **(a)** Aktives Zentrum der inaktiven NHase-Form von *R. erythropolis* N771 (PDB 2AHJ).<sup>32</sup> **(b)** Überlagerung der aktiven Zentren **(A)** oben der Co- und Fe-NHase von *Rhodococcus sp.* N771 sowie beider Enzyme **(B)** unten. Die  $\alpha$  (grün) und  $\beta$  (blau) Untereinheiten der Co-NHase und die  $\alpha$  (violett) and  $\beta$  (gelb) Untereinheiten der Fe-NHase sind in verschiedenen Farben dargestellt. Das Kobaltatom im aktiven Zentrum ist als pinkfarbene Kugel abgebildet und das Eisenatom als türkisfarbene Kugel.<sup>33</sup>

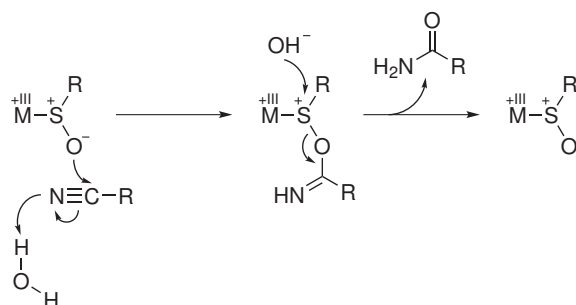
findet man in Co-NHasen einen Tryptophan-Rest anstelle eines Tyrosin-Restes in Fe-NHasen (vgl. Abb. 2.3b). Diese Beobachtung wird als mögliche Ursache für die bevorzugte Umsetzung aromatischer Nitrile durch Co-NHasen angenommen, während die Fe-abhängigen Enzyme bevorzugt mit aliphatischen Nitrilen reagieren.<sup>30,31</sup>

Obwohl die Struktur der NHasen aufgeklärt und definiert ist, bleiben in Bezug auf den genauen Ablauf der Katalyse und den Mechanismus der Nitrilhydrolyse noch immer einige offene Fragen. Es werden entsprechend der Anbindung des Substrats verschiedene mechanistische Ansätze diskutiert. Drei postulierte katalytische Mechanismen der NHasen sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Reaktionswege 1 und 2 werden als “second-shell”-Mechanismen bezeichnet, wobei ein Metall-koordiniertes Hydroxid-Ion nukleophil in der zweiten Koordinationssphäre direkt oder

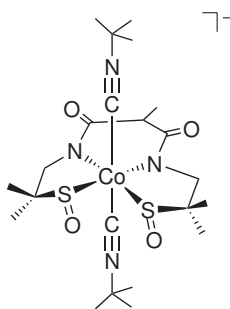


**Abbildung 2.4:** Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen der katalytischen Nitrilhydrolyse durch die Metalloenzyme Nitrilhydratasen (NHasen).<sup>31</sup>

über ein zusätzliches H<sub>2</sub>O-Molekül am freien Nitril-Substrat angreift. Der dritte sogenannte “first-shell”-Mechanismus bezieht eine direkte Koordination des Substrats am Lewis-sauren Metallzentrum ein und geht somit von einer Erhöhung der Elektrophilie am Nitril-Kohlenstoff aus. Beide mechanistischen Ansätze wurden von HOPMANN et al. auch theoretisch untersucht und quantenchemisch berechnet. Darüber hinaus wurden Mechanismen unter direkter Einbeziehung des Sulfenat-Donors als Nukleophil vorgeschlagen, wie es in Abbildung 2.5 zu sehen ist.<sup>32,34</sup> Für die katalytische Nitrilhydrolyse nach einem solchen Mechanismus wäre eine freie oder labile Koordinationsstelle am Metallzentrum für eine Substrat-Anbindung nicht zwingend notwendig und eine ungünstige Produkt-Substitution/Dissoziation würde sich erübrigen.



**Abbildung 2.5:** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der katalytischen Nitrilhydrolyse über einen Metallgebundenen Sulfenat-Ligand.<sup>31,35</sup>



**Abbildung 2.6:** Der einfach oxygenierte Sulfenat-Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L-N}_2\text{SOSO})(t\text{BuNC})_2]^-$  als Modellsystem für Co-NHasen hydrolysiert Nitrile unter sauren Bedingungen.<sup>35</sup>

Neben zahlreichen strukturellen Modellsystemen für Co- und Fe-NHasen mit sowohl Carboxylamido- und Thiolat- als auch unsymmetrisch oxidierten Schwefel-Donoren (koordinierte Thiolate, Sulfenate, Sulfinat- und/oder Sulfonate am Metall(III)-Zentrum) sind nur wenige funktionelle synthetische Modelle bekannt, welche die Reaktivität der NHasen nachahmen. Für das Kobalt-abhängige Enzym ist ein Thiolat-koordinierter und ein gemischter Thiolat-Sulfinat-koordinierter Modellkomplex beschrieben. Beide Kobalt(III)-Komplexe sind in der Lage, Nitrile langsam unter basischen Bedingungen über den jeweiligen Hydroxid-Komplex und vermutlich via Mechanismus 1 oder 2 aus Abbildung 2.4 zu hydrolysieren.<sup>36,37</sup> Demgegenüber wurde von CHOTTARD et al. der Sulfenat-Komplex  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L-N}_2\text{SOSO})(t\text{BuNC})_2]^-$  vorgestellt (siehe Abb. 2.6), welcher die Nitrilhydrolyse auch unter sauren Bedingungen, also unter mechanistischer Einbeziehung des Sulfenat-Sauerstoffs, analog Abbildung 2.5 katalysiert. Im Gegensatz dazu ist das abgeleitete Sulfinat-Derivat  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L-N}_2\text{SO}_2\text{SO}_2)(t\text{BuNC})_2]^-$  nicht zur Nitrilhydrolyse fähig und lässt die besondere Rolle des S-gebundenen Sulfenat-Liganden für die Reaktivität und katalytische Aktivität der enzymatischen NHasen und vermeintlicher Modellkomplexe erkennen. Diese Schlussfolgerung ist auch übereinstimmend mit dem allgemein reaktiveren Charakter freier Sulfenate gegenüber Sulfinaten und der im Vergleich zu gebundenen Sulfinaten schwächeren S=O-Bindung Metall-koordinierter Sulfenate.<sup>31,35</sup> Sulfenate zeigen außerdem einen großen *trans*-Effekt und können entweder oxidiert oder reduziert werden. Das Sauerstoffatom in Sulfenaten ist negativ polarisiert, zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen fähig und kann protoniert werden.<sup>38</sup>

Mit diesen Eigenschaften ist es nicht überraschend, dass oxygenierte Schwefel-Liganden (insbesondere Sulfenate) in den aktiven Zentren vieler Enzyme zu finden sind und auf deren katalytische Aktivität entscheidenden Einfluss haben. Des Weiteren sind sie für biologische Signal-Prozesse und Metall-unabhängige Redoxkaskaden (z. B. des Glutathions), wie es bereits im vorherigen Kapitel diskutiert wurde, von großem Interesse.



### 3 Zielstellung und Motivation

In den letzten Jahren und Jahrzehnten gab es bereits zahlreiche Untersuchungen und Arbeiten auf dem Gebiet verschiedener Metalloenzyme wie der Oxotransferasen oder Nitrilhydratasen. Kleinere Modellkomplexe, die die aktiven Zentren dieser Enzyme nachbilden, konnten dabei neue Einblicke in deren Struktur und Funktion geben. Dennoch bleiben offene Fragen bezüglich der detaillierten katalytischen Mechanismen und insbesondere in Bezug auf die wenig erfolgreichen Versuche, katalytisch aktive NHase-Modellkomplexe zu synthetisieren. Strukturelle und spektroskopische Untersuchungen sowie Reaktivitätsstudien an neuartigen Modellkomplexen verschiedener Schwefelhaltiger Liganden sollen die Rolle eines Vanadium(III/IV/V)-Zentrums im Vergleich zu Molybdän(VI/IV)- und Wolfram(VI/IV)-abhängigen Systemen für die Oxotransferasen klären sowie die Bedeutung der nicht-Häm Eisen(III)- und nicht-corrinoiden Kobalt(III)-Zentralteilchen für den Prozess der Nitrilhydrolyse begründen. Ein ferneres Ziel ist es darüber hinaus ausgewählte Modellkomplexe als synthetische Katalysatoren beispielsweise bei der Herstellung von Amidinen oder bei verschiedensten katalytischen Oxidationsreaktionen einzusetzen.

Ausgehend von diesen Betrachtungen besteht das wesentliche Ziel dieser Arbeit in der Darstellung neuer Übergangsmetallkomplexe *o*-Mercaptoacetophenon-basierter Ligandsysteme mit unterschiedlichen Donorfunktionalitäten. Die vorliegende Arbeit soll insbesondere die Synthese, das allgemeine chemische Verhalten sowie die spektroskopischen Eigenschaften dieser Modellkomplexe herausstellen und sie in Beziehung zur katalytischen Aktivität und Reaktivität setzen. So wird nach einer kurzen Abhandlung zu den Ligandsystemen und deren oxidativen Besonderheiten bei der Herstellung und bei Komplexsynthesen, entsprechend der biologischen Relevanz für die Enzymklassen der Oxotransferasen, zunächst im zweiten Ergebnisteil der Arbeit das Komplexierungsverhalten mit Vanadium und Molybdän diskutiert. Im dritten Teil werden daraufhin NHase-relevante und vergleichbare Nickel-, Kobalt- und Eisen-Komplexe vorgestellt.



## **Ergebnisse und Diskussion**



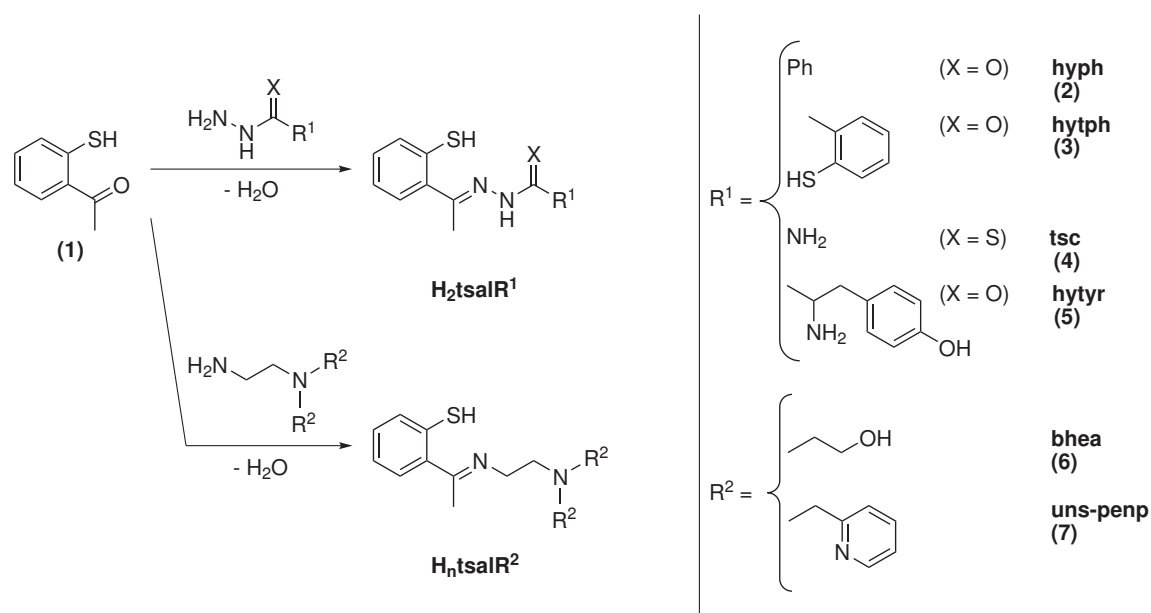
## 4 Charakterisierung der Ligandsysteme

Basierend auf *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) als Carbonyl-Baustein, welches durch Methylierung von Thiosalicylsäure zugänglich ist,<sup>39</sup> wurde in dieser Arbeit eine Ligandklasse neuartiger drei- und fünfzähliger Schiff'scher Basen entwickelt. Die Ligandsynthese erfolgt durch Kondensation eines Hydrazids oder primären Amins mit einem aromatischen Keton entsprechend dem Reaktionsschema in Abbildung 4.1. Modifikationen des Ligandsystems und dessen Donoreigenschaften sind relativ einfach durch Verwendung verschiedener Hydrazid- und Amin-Bausteine möglich und machen die Variabilität und Erweiterungsfähigkeit dieses Systems deutlich. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass einige Hydrazide mit **1** nicht auf einheitlichem Syntheseweg reagieren, häufig unerwünschte Nebenreaktionen insbesondere mit der Thiolat-Funktion eintreten und somit in einigen Fällen eine Produktisolierung nicht durchführbar ist. Nachfolgend werden anhand der einzelnen Bausteingruppen derartige Besonderheiten hinsichtlich der Reaktivität und Stabilität der Liganden diskutiert.

### 4.1 Schiff'sche Basen des *o*-Mercaptoacetophenons mit Hydraziden

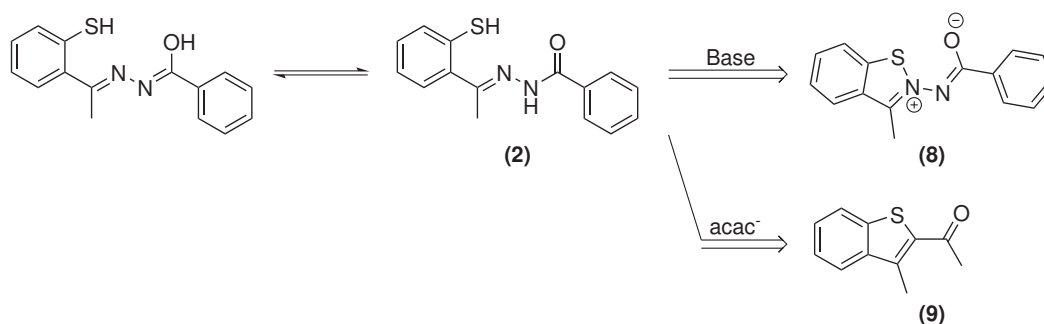
Die diaciden Chelatliganden H<sub>2</sub>tsalhyph (**2**) und H<sub>2</sub>tsaltsc (**4**) mit [NOS] bzw. [NS<sub>2</sub>] Donorsätzen sind durch Umsatz von *o*-Mercaptoacetophenon mit den kommerziell erhältlichen Bausteinen Benzhydrazid und Thiosemicarbazid in alkoholischer Lösung zugänglich. Bei H<sub>2</sub>tsalhytph (**3**) erfolgt die Synthese ausgehend von Thiosalicylsäuremethylester über *o*-Mercaptobenzhydrazid.<sup>40</sup> Die Liganden sind in der Lage, über ihre tautomere Iminolat-Struktur in mono- oder dianionischer Form Metallionen zu komplexieren, und bilden dabei stabile sechsgliedrige Chelatränge auf der Seite des Keton-Fragments und fünfgliedrige Chelatränge mit dem Hydrazid-Fragment.

Aufgrund der verschiedenen Kombination der Donoratome kann somit eine Vielzahl von interessanten Übergangsmetallkomplexen hinsichtlich struktureller und funktioneller Enzym-Modellsysteme dargestellt werden. Die aromatische Thiol-Funktion des Ligandsystems spielt dabei für die Reaktivität und Stabilität der Liganden selbst und während der Komplexbildung eine entscheidende Rolle. So sind wegen der Redoxeeigenschaften und hohen Reaktivität der Schwefel-

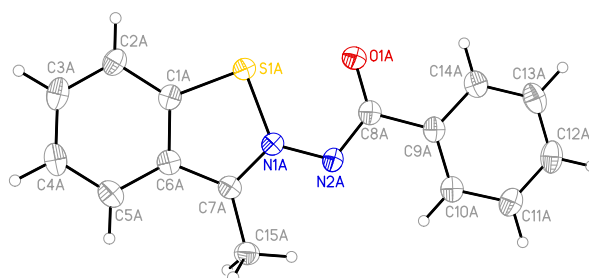


**Abbildung 4.1:** Reaktionsschema zur Darstellung der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden H<sub>2</sub>tsalhyph (2), H<sub>2</sub>tsalhytph (3), H<sub>2</sub>tsaltsc (4), H<sub>2</sub>tsalhytyr (5), H<sub>3</sub>tsabhea (6) und Htsaluns-penp (7).

Donoren eine Reihe unerwünschter Nebenreaktionen nicht auszuschließen. Beispielsweise wird in Folgereaktionen von Ligand **2** unter Basenzugabe häufig ein oxidativer intramolekularer Ringschluss zum Heterocyclus *N*-(3-Methyl-1,2-benzisothiazol-2-ium-2-yl)benzencarboximidat (**8**) beobachtet (siehe Abb. 4.2). Dieses stabile Nebenprodukt ist gekennzeichnet durch eine oxidative Bindungsbildung zwischen dem Thiolat-Schwefelatom und dem Imin-Stickstoffatom unter gleichzeitiger Deprotonierung des Liganden. Dabei entsteht eine zwitterionische Struktur mit positiviertem Imin-Stickstoffatom und negativer Ladung am Carbonyl-Sauerstoffatom. Im Gegensatz zum Ligand **2** können im IR-Spektrum von **8** weder die NH-Valenzschwingungsbande bei 3215 cm<sup>-1</sup> noch die intensive Carbonyl-Schwingungsbande bei 1654 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** sind alle Protonen-Resonanzen im Vergleich zu **2** signifikant zu tieferem Feld verschoben, während die meisten <sup>13</sup>C-Resonanzen bei höherem Feld auftreten. Am weitesten sind die Resonanzen des Carbonyl-Kohlenstoffatoms um etwa 2 ppm und die des aromatischen Thiophenolat-Kohlenstoffatoms um 7 ppm verschoben. Die Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 4.3 dargestellt, wobei zwei dieser Heterocyclusen in einer asymmetrischen Einheit zu finden sind. In der Benzisothiazol-Einheit sind die Bindungslängen C1A–S1A und N1A–S1A mit etwa 173 bzw. 175 pm nahezu identisch und liegen mit einem Bindungswinkel von ca. 90° am Schwefelatom im erwarteten Bereich regulärer 5-Ring-Heterocyclusen. Des Weiteren ist bei Umsätzen von **2** mit Metallacetylacetonaten häufig eine Zersetzungsreaktion



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der tautomeren Iminol-Form (links) von H<sub>2</sub>tsalhyph (2) und der Nebenreaktionen zu *N*-(3-Methyl-1,2-benzisothiazol-2-ium-2-yl)benzencarboximidat (8) und 1-(3-Methylbenzo[b]thiophen-2-yl)ethanon (9).

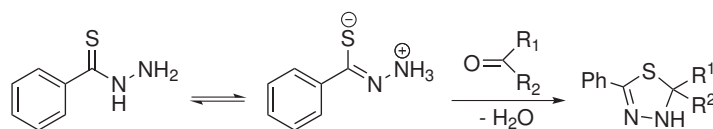


**Abbildung 4.3:** Molekülstruktur für SNtsalhyph (8). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] and Winkel [°]: O1A–C8A 125.3(3), N2A–C8A 133.6(3), N1A–N2A 137.0(2), N1A–C7A 132.9(3), N1A–S1A 175.00(18), C1A–S1A 172.9(2); C1A–S1A–N1A 89.34(9), C6A–C1A–S1A 112.23(16), N1A–C7A–C6A 112.44(19), C8A–N2A–N1A 113.91(17).

zur heterocyclischen Verbindung 1-(3-Methylbenzo[b]thiophen-2-yl)ethanon (9) zu beobachten, indem das *o*-Mercaptoacetophenon-Ligandfragment mit einem Acetylacetonat-Fragment unter Ringschluss reagiert (siehe Abb. 4.2).

Die aus der Literatur bekannten Liganden Benzoessäuresalicylidenhydrazid H<sub>2</sub>salhyph (10)<sup>41</sup> und Salicylaldehyd-thiobenzoylhydrazon H<sub>2</sub>saltbh (11)<sup>42,43</sup> wurden zu Vergleichszwecken aufgrund ihres Sauerstoff-analogen bzw. Schwefel- und Sauerstoff-invertierten Donorsatzes gegenüber H<sub>2</sub>tsalhyph verwendet.

Als Vorstufe für Ligand 11 wird dabei Thiobenzhydrazid nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift für Thiocarbonsäurehydrazide durch Thioacylierung von Hydrazin mit Thiobenzoylmercaptoessigsäure hergestellt.<sup>44</sup> Aufgrund ihrer Thermo- und Photolabilität gehen Thiocarbonsäurehydrazide häufig Folgereaktionen unter Schwefel- und Schwefelwasserstoffabspaltung ein. Bei der Synthese von Thiobenzhydrazid kann aus diesem Grund in geringen Mengen



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung des Ringschlusses zu 4,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen ausgehend von der Neutralform (links) und der Betainform (mitte) des Thiobenzhydrazids.

2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol als Nebenprodukt isoliert werden (vgl. Abbildung 4.4). Dieser Ringschluss zum Thiadiazol scheint über die zusätzlich auftretende tautomere Betainform des Thiobenzhydrazids und einhergehender Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Dithiocarbonsäureester stattzufinden und ist in der Literatur allgemein für die Reaktion des Thiobenzhydrazids mit Carbonylverbindungen bekannt.<sup>45,46</sup> Folgesynthesen des Thiobenzhydrazids und weiterführende Komplexierungsreaktionen sind aus diesem Grund immer wieder von derartigen Nebenreaktionen unter Bildung heterocyclischer Verbindungen begleitet.

Ein analoger Syntheseansatz zum Liganden  $H_2$ tsaltbh mit [SNS] Bindungstasche aus der Reaktion von Thiobenzhydrazid mit **1** führte auch unter Luftausschluss nicht zum gewünschten Produkt. Als weiteres charakteristisches Nebenprodukt der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden wird bei diesem Syntheseversuch Bis-(2-acetylphenyl)disulfid (**12**) isoliert, welches durch oxidative Disulfidbrückenbildung entsteht. Der Ringschluss des Thiobenzhydrazids zum entsprechenden Thiadiazol wird an dieser Stelle nicht beobachtet. Das Nebenprodukt **12** kann z. B. mit Triphenylphosphan oder Mercaptoethanol wieder zum Ausgangsstoff **1** reduziert werden. Verbindung **12** eignet sich allerdings auch als Edukt für Templat-ähnliche Komplexsynthesen und kann zu diesem Zweck aus einer  $MoO_2Cl_2$ -katalysierten Oxidation von **1** mit DMSO in guten Ausbeuten gewonnen werden.

## 4.2 Schiff'sche Basen des *o*-Mercaptoacetophenons mit L-Aminosäurehydraziden

Im Hinblick auf die aktiven Zentren vieler Enzyme und deren Wasserstoffbrückennetzwerk bietet ein Ligandsystem mit Aminosäureresten interessante Vergleichspunkte. Aminosäuren sind darüber hinaus natürlich verfügbar und machen für eine Reihe von Modellsystemen die Einführung von Chiralitätszentren möglich.

*N*-Salicylidenamino-säurehydrazid-Liganden mit Tyrosin, Phenylalanin und Leucin sind aus Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe bekannt.<sup>47</sup> In dieser Arbeit wurde versucht, diese Synthesestrategien auf *o*-Mercaptoacetophenon-basierte Systeme zu übertragen und Schwefel-haltige



Aminosäurehydrazid-Derivate zu entwickeln. Aus der Reaktion von Leucinhydrazid mit **1** konnte der gewünschte Schiff-Base-Ligand nicht erhalten werden. Schwierigkeiten bei der Synthese bereiten u. a. Hydrochlorid-Spuren, die bei der Herstellung der Vorstufe Leucinhydrazid ausgehend von Leucinmethylesterhydrochlorid und Hydrazinmonohydrat nicht vollständig entfernt werden konnten und zu unerwünschten Redoxreaktionen besonders mit der Thiophenol-Funktion führen.

Mit dem kommerziell erhältlichen und synthetisch einfacher zugänglichen Tyrosinhydrazid findet mit **1** ein einheitlicher Umsatz zum Ligand H<sub>2</sub>tsalhytyr (**5**) in mäßigen Ausbeuten statt. Zweiprotonigkeit und Donorsatz bleiben analog dem Ligand **2** erhalten. **5** enthält allerdings zusätzliche funktionelle Gruppen wie die Amino- und Phenol-Funktion. Diese besitzen potentielle Donor-/Akzeptoreigenschaften für Wasserstoffbrückenwechselwirkungen, welche wiederum Reaktivitäten und katalytische Aktivitäten entsprechender Modellkomplexe beeinflussen können.

### 4.3 Schiff'sche Basen des *o*-Mercaptoacetophenons mit Aminen

Als Vergleichssysteme zu den unter 4.1 und 4.2 beschriebenen Liganden wurden ein- und mehrbasige Schiff'sche Basen unter Einsatz von primären Aminen als Stickstoff-Fragment entwickelt. Zum einen wurde die Synthesevorschrift für den aus der Arbeitsgruppe hervorgegangenen H<sub>3</sub>sabhea-Ligand<sup>48,49</sup> auf Schwefel-haltige Systeme erweitert. H<sub>3</sub>sabhea (**6**) entsteht aus dem Umsatz von **1** mit 2-[Bis-(2-hydroxyethyl)amino]ethylamin (bhea) und fällt als orangerotes viskoses Öl an. Mit **6** kann somit ein fünfzähliger Chelatligand mit Thiophenol-, Imin- und Amin-Funktionalitäten sowie zwei flexiblen aliphatischen Hydroxyl-Gruppen erhalten werden. Dieser Ligandtyp sollte wegen seiner zusätzlichen harten Sauerstoff-Donoratome besonders gut zur Stabilisierung von Metallzentren in hohen Oxidationsstufen geeignet sein.

Weiterhin wurde der *o*-Mercaptoacetophenon-basierte Ligand Htsaluns-penp (**7**) generiert, der neben der Amin-Funktion zwei Pyridin-Arme im Ligandgerüst besitzt. Dieses dreizählige Amin-Ligandfragment ist bereits erfolgreich zur Synthese von Eisen-, Kupfer- und Nickel-Komplexen mit Salicylaldehyd- und 2,6-Diformyl-*p*-cresol-Analoga eingesetzt worden.<sup>50-53</sup> Die Vorstufe (2-Aminoethyl)bis(2-pyridylmethyl)amin (uns-penp) ist relativ einfach in einer Zweistufensynthese über die *in situ* Alkylierung von *N*-Acetylethylendiamin mit 2-Pyridylcarbaldehyd und NaBH(OAc)<sub>3</sub> zugänglich. Diese Vorgehensweise ist auch für entsprechende Pyridyl-substituierte Derivate übertragbar, wodurch dieses Amin als Ligandvorstufe besonders attraktiv wird. Der anschließende Umsatz von uns-penp mit **1** führt zu dem orangeroten viskosen Produkt **7**.

Beide Amin-basierten Liganden zeichnen sich durch eine besondere Flexibilität aus, da sie in

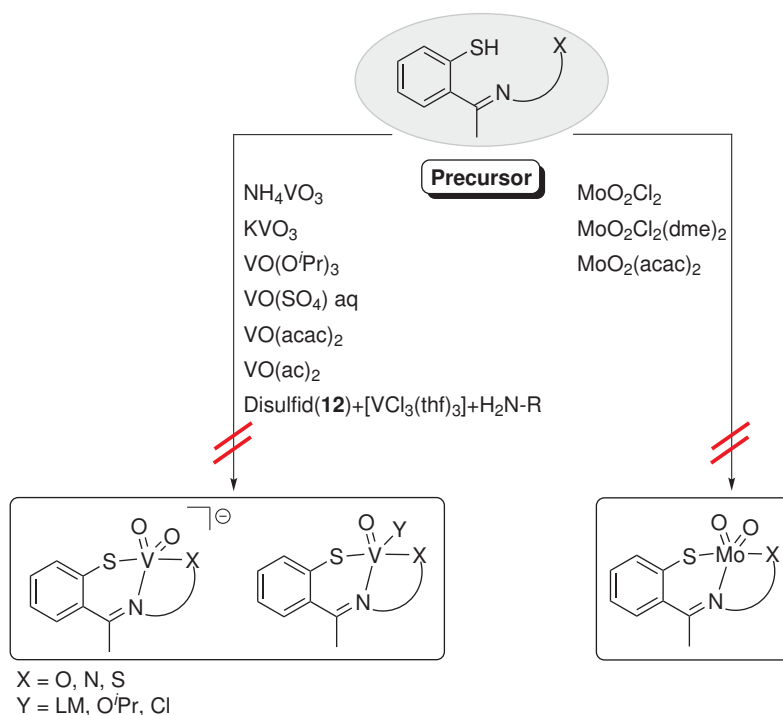
monoanionischer und **6** auch in di- und trianionischer Form sowie über verschiedenen Donoren der  $[\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$  bzw.  $[\text{N}_4\text{S}]$  Bindungstasche am Metallzentrum koordinieren können.

# 5 Vanadium- und Molybdän-Komplexe

## 5.1 Synthetische Vorbetrachtungen

Neuartige *cis*-Dioxomolybdän(VI)-, *cis*-Dioxovanadium(V)- und Monooxovanadium(IV/V)-Komplexe mit einer Schwefel-haltigen flexiblen Ligandumgebung bieten für die Entwicklung von Modellsystemen zur Untersuchung der Mechanismen allgemeiner Oxidationskatalysen wie der enzymatischen Oxotransfer-Katalyse interessante Ausgangspunkte. Im Vergleich zu strukturanalogen Molybdän- und Vanadium-Komplexen ohne Thiophenolat-Donor lassen sich dabei Unterschiede hinsichtlich allgemeinem chemischen Verhalten und katalytischer Aktivität herausstellen.

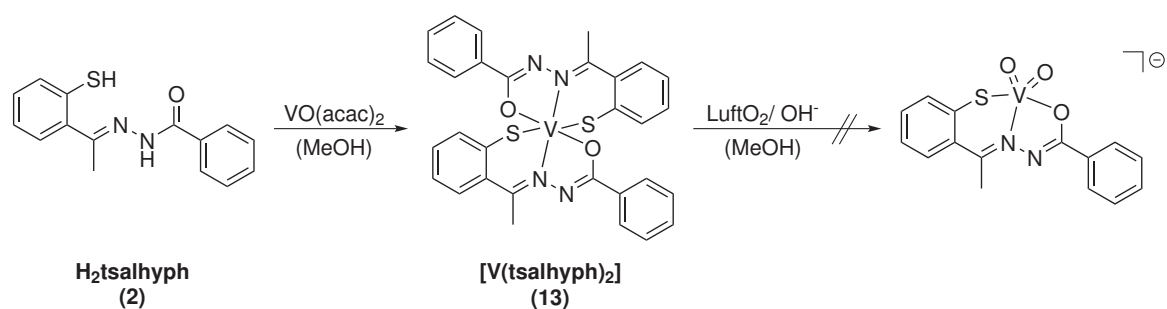
Wie bereits bei der Charakterisierung der Ligandsysteme angedeutet, gestalten sich die Synthese und Isolierung von Vanadium(IV/V)- und Molybdän(VI)-Komplexen insgesamt für alle vorgestellten Ligandsysteme mit Thiophenolat-Donor schwierig. In den meisten Fällen werden eine Reihe von Nebenprodukten und verschiedene Komplex-Spezies nebeneinander gebildet, wodurch die Isolierung einheitlicher Koordinationsverbindungen erschwert wird. Die Reaktivität des Thiolat-Donors im Ligand zusammen mit dem redoxaktiven Metallzentrum beeinträchtigen oft einen direkten Syntheseweg. Ein Farbwechsel oder eine Farbvertiefung im Reaktionsverlauf ist dabei häufig nicht auf eine Komplexbildung, sondern auf Oxidationsstufenwechsel am Metallzentrum mit einhergehenden Zersetzungsreaktionen des Liganden zurückzuführen. In verschiedenen Reaktionsansätzen und Varianten mit differenzierten Oxometall-Vorstufen konnte mehrheitlich kein stöchiometrischer Umsatz zwischen Ligand und Metall-Ausgangsverbindung beobachtet werden. In Abbildung 5.1 sind einzelne Versuche dazu schematisch am *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Ligandsystem mit potentiell erwarteten Oxometall-Komplexen zusammengefasst. Dabei zeigte weder die Verwendung verschieden polarer und protischer Lösungsmittel noch die vorherige Deprotonierung der Liganden durch Basenzugabe einen positiven Einfluss auf die Komplexbildung. Auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie bei Durchführung der Reaktion unter Ausschluss von Wasser und Luftsauerstoff konnten die gewünschten Koordinationsverbindungen nicht hergestellt werden. In den meisten Fällen wurde die Produktbildung durch die Unlöslichkeit des Liganden oder Metallsalzes im Reaktionsmedium und durch die



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Komplexierungsversuche zwischen *o*-Mercaptoacetophenon-basiertem Ligandsystem und Vanadium- bzw. Molybdän-Precursor. Einzig mit dem Ligand  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  (**2**) konnte der Vanadium(IV)-Komplex  $[\text{V}(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**) und der *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{tsalhyph})]$  (**14**) isoliert werden.

gleichzeitige Bildung heterocyclischer Zersetzungsprodukte des Liganden erschwert. So wird z. B. beim Einsatz von Ligand **2** das Nebenprodukt **8** oder bei Anwesenheit von Acetylacetonaten die Entstehung von Verbindung **9** beobachtet (vgl. Abb. 4.2). Bei der Verwendung von Molybdän-Salzen treten darüber hinaus häufig Reduktionen der Molybdän(VI)-Vorstufe zu oxidischen Molybdän-Blau-Verbindungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung ein. Auch ein Templat-Ansatz ausgehend vom Disulfid **12**,  $[\text{V}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{thf})_3]$  und zwei Äquivalenten Hydrazid- oder Amin-Baustein ließ keinen Umsatz und keine Produktbildung zum Monooxovanadium(V)-Komplex erkennen.

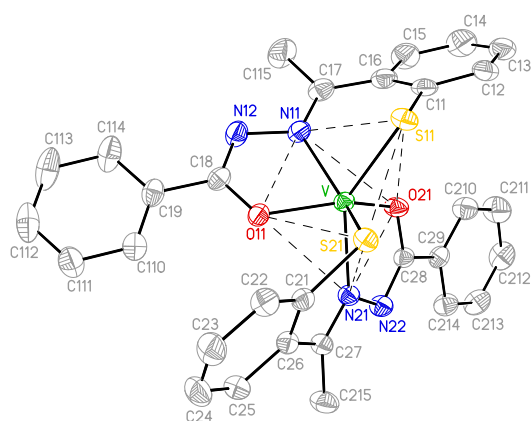
Abschließend lässt sich feststellen, dass sich die in dieser Arbeit entwickelten Schwefel-haltigen Ligandsysteme nur bedingt zur Komplexierung von Molybdän- und Vanadium-Zentren eignen. Insbesondere die Darstellung fünfwertiger Oxovanadium-Komplexe konnte damit nicht erreicht werden. Allerdings können aus der Reaktion des Liganden  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  mit den entsprechenden Metallsalzen der Vanadium(IV)-Komplex  $[\text{V}(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**) und der *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{tsalhyph})]$  (**14**) erhalten werden. Diese Verbindungen werden in den folgenden Kapiteln im Detail diskutiert.



**Abbildung 5.2:** Reaktionsschema zur Darstellung von  $[\text{V}^{\text{IV}}(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**). Ein anschließender Umsatz zum *cis*-Dioxovanadium(V)-Komplex ist nicht möglich.

## 5.2 Vanadium(IV)-Komplex von $\text{H}_2\text{tsalhyph}$

Wie in Abbildung 5.2 dargestellt wird der Komplex  $[\text{V}(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**) durch Reaktion des diaciden S,N,O-Chelatliganden  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  (**2**) mit Vanadylacetylacetonat in Methanol unter Inertgasatmosphäre erhalten. Nach Umkristallisation des isolierten Feststoffs aus einem Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemisch können aus der Lösung dunkelbraune orthorhombische Einkristalle erhalten werden, die an der Luft stabil sind. Die Verwendung anderer Vanadium(IV)-Precursor wie  $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot aq$  resultiert ebenfalls in der Bildung von Komplex **13** als Reaktionsprodukt. Die zusätzliche Anwesenheit einer Base führt zu keiner Ausbeuteerhöhung, sondern begünstigt die Entstehung des Nebenprodukts **8** aus Ligand **2**. In Oxidationsreaktionen von **13** an Luft, die entweder *in situ* bei der Darstellung von **13** oder nach Isolierung von **13** in einem anschließenden Reaktionsschritt erfolgten, werden ausschließlich Zersetzungsreaktionen zu einem öligen Rückstand beobachtet. Es kann kein korrespondierender Oxometall(V)-Komplex und somit kein Schwefel-Analogon von  $[\text{VO}_2(\text{salhyph})]^-$  isoliert werden (vgl. Abb. 5.2).<sup>54</sup> Darüber hinaus ist **13** im Unterschied zum strukturell vergleichbaren Vanadium(IV)-Komplex  $[\text{V}(\text{saltbh})_2]$  mit invertierten S- und O-Donoren nicht mit Hilfe der beschriebenen Templat-Synthese zugänglich. Schon die dafür erforderliche Vorstufe Bis(*o*-mercaptoacetophenon)-oxovanadium(IV)  $[\text{VO}(\text{tsal})_2]$  kann nicht durch Reaktion von  $\text{VO}\text{SO}_4 \cdot aq$  mit zwei Äquivalenten des Thiols **1** hergestellt werden. Stattdessen kommt es zur oxidativen Disulfid-Bildung durch das Vanadium(IV)-Salz, wobei Verbindung **12** isoliert werden kann. Interessanterweise ist bei der Templat-Synthese des S-/O-invertierten Komplexes  $[\text{V}(\text{saltbh})_2]$  gleichzeitig auch die Entstehung eines Oxovanadium(V)-Komplexes als Nebenprodukt beschrieben.<sup>55</sup> Diese Beobachtung unterstützt die Hypothese, dass der Thiophenolat-Donor im Ligandensystem von **2** die Oxidationsstufe +4 des Vanadium-Zentrums



**Abbildung 5.3:** Molekülstruktur für  $[V(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Darstellung der verzerrt trigonal-prismatischen Koordinationsumgebung (gestrichelte Linien) des Vanadium(IV)-Zentrums in Komplex **13**.

ohne Vanadyl-Sauerstoffatom stabilisiert und die Generierung von Oxovanadium(V)-Komplexen verhindert.

### 5.2.1 Charakterisierung

Die Bildung von Komplex **13** wird im IR-Spektrum erkennbar, da im Gegensatz zum Spektrum des Liganden **2** weder die N–H-Valenzschwingung bei  $3215\text{ cm}^{-1}$  noch die C=O-Valenzschwingung bei  $1654\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Wie aus der Molekülstruktur von Komplex **13** in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, koordinieren zwei dreizählige Ligandmoleküle in dianionischer Form an einem Vanadium(IV)-Zentrum. Dabei fungieren jeweils ein Thiophenolat-Schwefelatom der *o*-Mercaptoacetophenon-Einheiten, ein Stickstoffatom der Imin-Gruppen und ein Carbonyl-Sauerstoffatom der Benzhydrazid-Fragmente als Liganddonorstellen. Die daraus resultierende verzerrt trigonal-prismatische Koordinationsumgebung des Metallzentrums ist bereits für vergleichbare Vanadium(IV)-Komplexe dreizähliger Azomethin-Liganden in der Literatur beschrieben.<sup>55</sup> Die Schwefel-Donoratome der beiden Ligandmoleküle sind *cis*-ständig angeordnet.

Die Bindungslängen und -winkel sind in beiden Ligandmolekülen annähernd identisch (vgl. Tab. 5.1). Die V–S-Abstände sind dabei die längsten innerhalb der Vanadium-Donor-Abstände, liegen jedoch wie alle anderen Bindungslängen im üblichen Bereich vergleichbarer Nicht-Oxovanadium(IV)-Komplexe Schiff'scher Basen.<sup>55,56</sup> Die Bindungslängen  $Ni1-Ni2$ ,  $Ci7-Ni1$ ,  $Ci8-Ni2$  und  $Ci8-Oi1$  ( $i$  = Ligandmolekülnummer) der koordinierenden Liganden sind übereinstimmend mit der Iminolat-Form der Amid-Einheit. Beide Liganden bilden mit dem Me-

**Tabelle 5.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) des Komplexes [V(tsalhyph)<sub>2</sub>] (**13**).

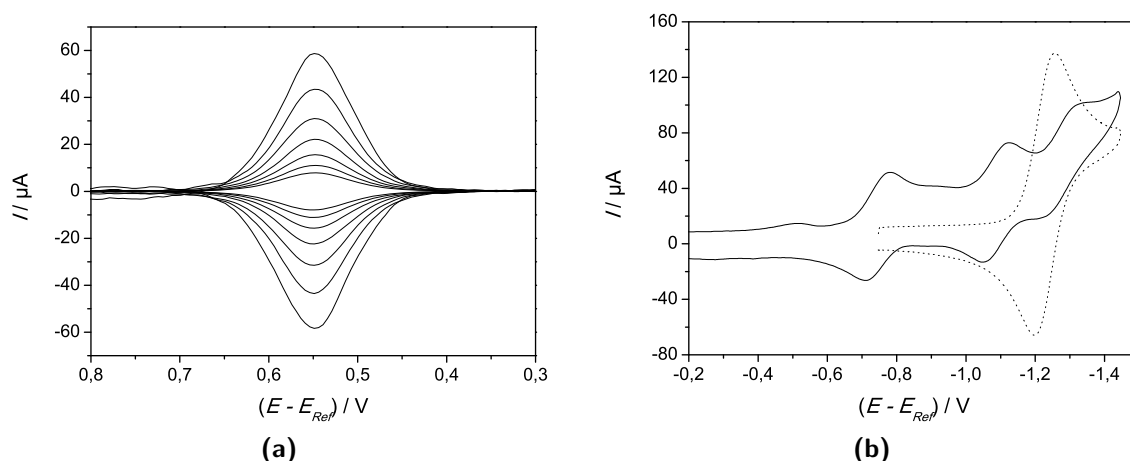
<i>i</i> *	1	2
V–Si1	230.85(7)	231.83(6)
V–O <i>i</i> 1	189.64(13)	189.97(13)
V–Ni1	212.42(17)	211.66(17)
C <i>i</i> 1–Si1	175.7(2)	176.0(2)
C <i>i</i> 8–O <i>i</i> 1	131.3(2)	131.3(2)
C <i>i</i> 7–Ni1	130.8(3)	131.3(3)
Ni1–Ni2	140.4(2)	140.1(2)
C <i>i</i> 8–Ni2	129.8(3)	129.6(3)
O <i>i</i> 1–V–Si1	126.10(5)	125.54(5)
Ni1–V–Si1	82.41(5)	82.22(5)
Ni1–V–O <i>i</i> 1	74.36(6)	74.76(6)
S11–V–S21	79.83(2)	
O11–V–O21	137.02(7)	
N11–V–N21	130.15(7)	

\**i* = Ligandmolekülnummer (1 oder 2)

tallzentrum jeweils einen sechs- und fünfgliedrigen Chelatring mit Bindungswinkeln von ca. 82° (Ni1–V–Si1) bzw. 75° (Ni1–V–O*i*1). Im Komplex lässt sich beim Vergleich des Schwefel-substituierten Aromat-Fragments zur Ebene des Hydrazid-Fragments beider Liganden ein Torsionswinkel von 35.5° bzw. 29.2° (um die Bindung C16–C17 bzw. C26–C27) feststellen. Die Liganden weisen somit keine planare Struktur auf.

### 5.2.2 Elektrochemie und Redoxverhalten

Die Besonderheiten des doppelten NOS-Donorsatzes mit Thiophenolat-Funktion im Komplex [V(tsalhyph)<sub>2</sub>] (**13**) sollten dessen elektrochemisches Verhalten beeinflussen. Dazu wurden die Redox Eigenschaften von **13** mittels Cyclovoltammetrie(CV)- und Square-Wave(SW)-Messungen bei Raumtemperatur in MeCN- bzw. DMF-Lösung an einer Hg-Tropf- bzw. Pt-Elektrode untersucht. Alle Redoxpotentiale sind bezüglich des Redoxpaares Ferrocenium/Ferrocen (Fc<sup>+</sup>/Fc) als Bezugssystem angegeben. Aus dem Cyclovoltammogramm von **13** sind insgesamt vier reversible Reduktionen bei 0.55, -0.75, -1.08 und -1.27 V zu erkennen, wobei die Redoxstufen im Einzelnen sehr abhängig vom Elektrodenmaterial auftreten. In Abbildung 5.4a ist dazu die erste Redoxstufe bei 0.55 V als SW-Voltammogramm dargestellt. Die drei Reduktionen im negativen Potentialbereich sind im Cyclovoltammogramm in Abbildung 5.4b zu sehen. Innerhalb des zugänglichen Potentialbereichs werden keine Oxidationen beobachtet und eine



**Abbildung 5.4:** Elektrochemische Messungen an  $[V(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**). Die Potentiale sind bezüglich  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  angegeben. **(a)** Square-Wave-Voltammogramme von **13** in MeCN-Lösung (0.002 M) mit  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]\text{PF}_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M) gemessen an einer Pt-Arbeits Elektrode ( $d = 1.5$  mm) bei verschiedenen Frequenzen von 25, 50, 100, 198, 403, 781 bis 1488 Hz (von innen nach außen). **(b)** Cyclovoltammogramme von **13** (durchgezogene Linie) und  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  **2** (gepunktete Linie) in DMF-Lösung (0.002 M) mit  $[\text{N}(n\text{Bu})_4]\text{PF}_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M) gemessen an einer Hg-Tropf-Elektrode (3.7 mg) mit einer Scan-Rate von  $20 \text{ V s}^{-1}$ .

reversible Ein-Elektron-Oxidation am Metallzentrum zum analogen Vanadium(V)-Komplex findet nicht statt. Diese Beobachtung ist übereinstimmend mit den beschriebenen synthetischen Ergebnissen, bei denen sich bereits die Problematik der Generierung und Stabilität von Oxovanadium(V)-Komplexen mit Ligand **2** herausstellte (siehe Kapitel 2.2).

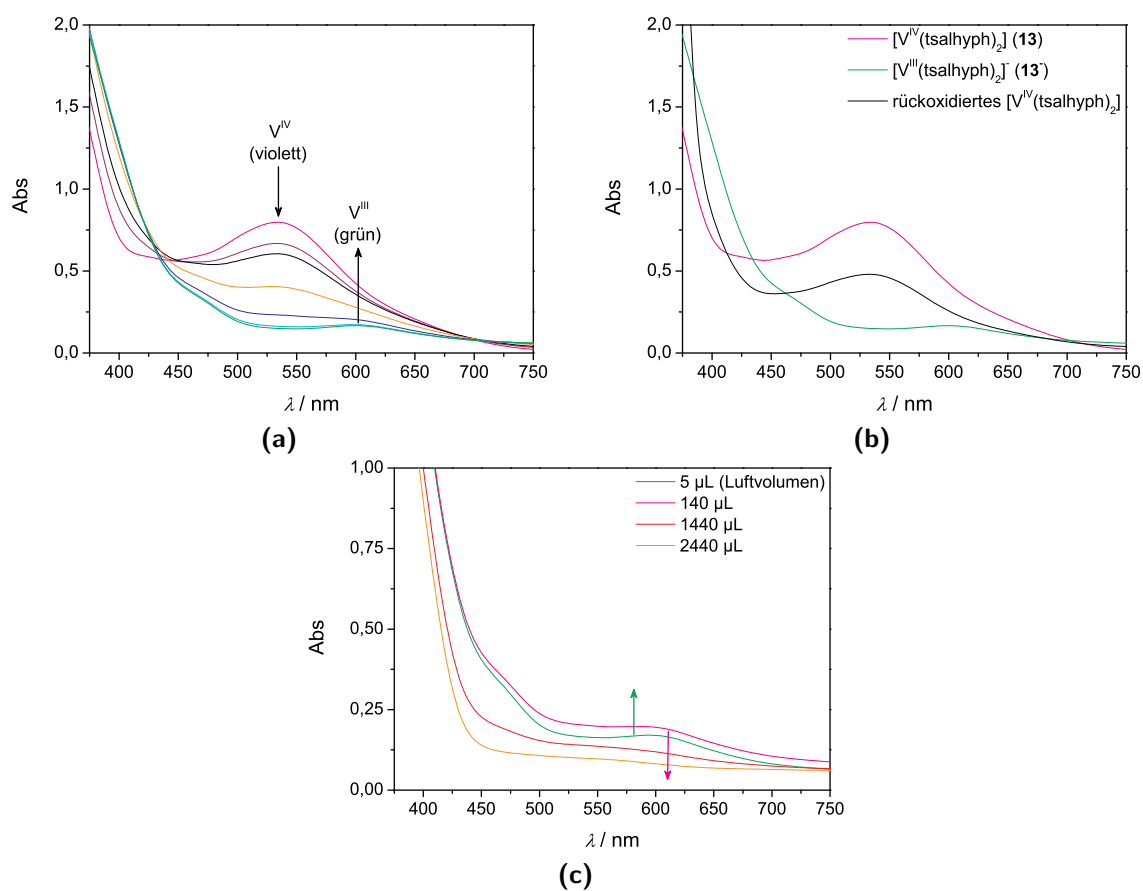
Die ersten drei Reduktionsschritte im Komplex erfolgen am Vanadium-Zentrum, während die letzte Reduktionsstufe bei -1.27 V dem Ligand  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  (**2**) zuzuordnen ist. Ligand **2** selbst ist wiederum nicht reversibel oxidierbar und lässt bei CV-Messungen in DMF-Lösung an einer Hg-Tropf-Elektrode ausschließlich eine reversible Reduktion bei -1.23 V erkennen, die vermutlich am redoxaktiven Schwefel-Donor stattfindet (vgl. Abb. 5.4b). Die Square-Wave-Voltammogramme der ersten Reduktionsstufe von **13** um 0.55 V bei verschiedenen Messfrequenzen in Abbildung 5.4a veranschaulichen den reversiblen Redoxprozess des Vanadium(IV)/Vanadium(III)-Paares. Weder für die Reduktion noch die Rückoxidation wird eine signifikante Verschiebung der Potentialpeaks über den angewendeten Frequenzbereich beobachtet. Diese erste Metall-zentrierte Reduktion verläuft ohne jegliche Ab- bzw. Folgereaktion und lässt somit die Entstehung einer stabilen Vanadium(III)-Spezies mit einer vergleichbaren strukturellen Ligandumgebung und Koordinationsgeometrie wie im Vanadium(IV)-Edukt **13** vermuten.

Um diese im ersten Reduktionsschritt generierte Vanadium(III)-Spezies genauer zu charakterisieren bzw. deren chemische Zugänglichkeit zu klären, wurden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen des Ausgangskomplexes **13** in einer Elektrolysemesszelle durchgeführt. Außer-

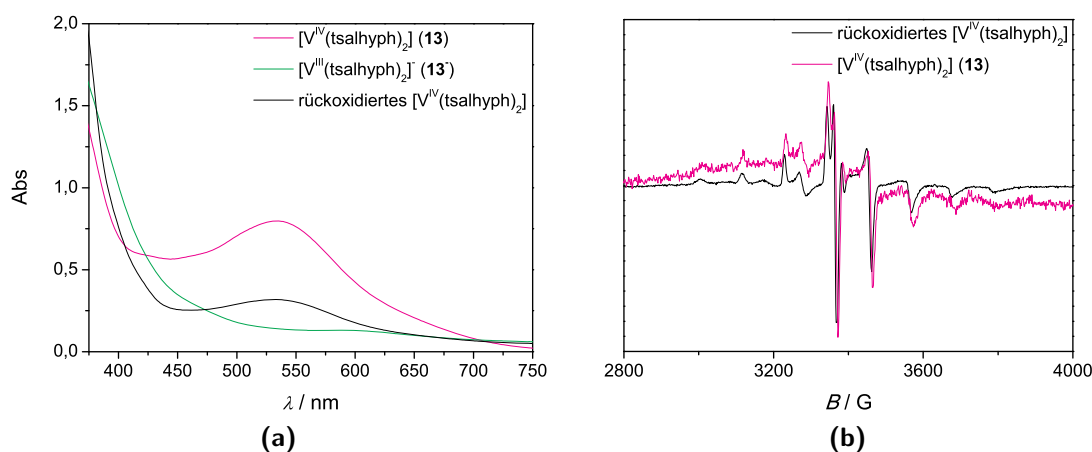


dem wurde versucht, diese Spezies auf rein chemischem Weg zu synthetisieren und anschließend zu isolieren. Dazu wurde zunächst eine MeCN-Lösung von **13** (0.002 M) mit  $[N(nBu)_4]PF_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M) an einer Pt-Elektrode elektrolysiert. Die luftdicht abgeschlossenen Messeinheit war hierfür neben der Pt-Elektrode mit einer Ableit- und Referenzelektrode sowie einem Stromschlüssel zwischen Kathoden- und Anodenraum und einer integrierten Flachküvette (1 mm) ausgestattet. Vor Beginn der Elektrolyse sowie etwa alle 10 min im Verlauf der elektrolytischen Reduktion (bei etwa 0.25 bis 0.05 V) wurden im geschlossenen System elektronische Absorptionsspektren im Bereich von 200 bis 800 nm aufgenommen. Der Reduktionsverlauf des Vanadium(IV)-Komplexes **13** zum entsprechenden Vanadium(III)-Komplex ist anhand der UV/Vis-Spektren in Abbildung 5.5a dargestellt und wird augenscheinlich von einer Farbänderung der Lösung von violett nach grün begleitet. Komplex **13** zeichnet sich durch einen markanten d-d-Übergang bei 535 nm aus, dessen Intensität mit sukzessiver Ein-Elektron-Reduktion in Lösung deutlich abnimmt. Gleichzeitig tritt ein weniger intensiver d-d-Übergang der neu entstehenden Vanadium(III)-Spezies bei 602 nm hervor. Das Reduktionsprodukt  $[V^{III}(tsalhyph)_2]^-$  (**[13]**<sup>-</sup>) kann darüber hinaus in der geschlossenen Messzelle wieder zurück in den Ausgangsvanadium(IV)-Komplex oxidiert werden. CV- und UV/Vis-Messungen der resultierenden violetten Lösung zeigen eine identische reversible Potentialstufe und ein analoges UV/Vis-spektroskopisches Verhalten wie für die Ausgangsverbindung **13** (vgl. Abb. 5.5b). Somit gilt der angenommene stöchiometrisch eindeutige Reaktionsweg von  $[V^{IV}(tsalhyph)_2]$  zu  $[V^{III}(tsalhyph)_2]^-$  sowie die entsprechende Rückreaktion über Ein-Elektron-Redoxschritte ohne unerwünschte hemmende Nebenreaktionen als wahrscheinlich. Allerdings finden diese einheitlichen Redoxreaktionen nur unter Luftausschluss statt. Bei Zugabe dosierter Mengen Luftsauerstoff zur elektrolysierten Vanadium(III)-Lösung zeigt sich eine deutliche Instabilität der Verbindung, sodass eine einfache Rückreaktion zu **13** mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel nicht durchführbar ist und schließlich zur Komplexzersetzung führt. In Abbildung 5.5c wird die Zersetzung anhand der UV/Vis-Spektren deutlich. Die Intensität der d-d-Bande von **13** bei 535 nm scheint mit sehr geringer Luftzugabe zunächst wieder etwas anzusteigen, wobei mit zunehmenden Luftmengen die Komplexzersetzung am vollständigen Verschwinden der Absorptionsbanden in diesem Teil des UV/Vis-Spektrums erkennbar wird. Die resultierende gelbe Farbe der Lösung ist ein Zeichen für die oxidative Dissoziation des Komplexes zu möglichen Oxovanadium(V)-Spezies und freiem Ligand.

Des Weiteren wurde versucht, die Vanadium(III)-Verbindung **[13]**<sup>-</sup> auch auf rein chemischem Weg zu synthetisieren und anschließend im präparativen Maßstab zu isolieren. Dabei stellt die Wahl des Reduktionsmittels in Bezug auf das geeignete Redoxpotential und die chemische Handhabbarkeit die größte Herausforderung dar. Die Verwendung von Zn-Amalgam bewies sich



**Abbildung 5.5:** Elektronische Absorptionsspektren zum elektrochemischen Verhalten von  $[V(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**) in MeCN-Lösung (0.002 M) und mit  $[N(n\text{Bu})_4]PF_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M). **(a)** Schrittweise elektrochemische Reduktion des Vanadium(IV)-Komplexes **13** zum Vanadium(III)-Komplex **[13]<sup>-</sup>**. **(b)** Vergleich des Vanadium(IV)-Ausgangskomplexes **13** mit dem elektrochemisch generierten Vanadium(III)-Komplex **[13]<sup>-</sup>** und dem elektrochemisch rückoxidierten Vanadium(IV)-Komplex. (Die elektrochemische Rückoxidation wurde dabei nicht bis zur Vollständigkeit durchgeführt.) **(c)** Schrittweise Zersetzung des elektrochemisch generierten Vanadium(III)-Komplexes **[13]<sup>-</sup>** unter dosierter Luftzugabe.

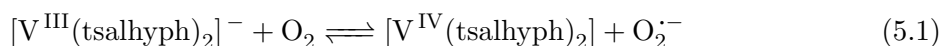


**Abbildung 5.6:** Chemisches Redoxverhalten von  $[V(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**) in MeCN-Lösung (0.002 M) und mit  $[N(n\text{Bu})_4]\text{PF}_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M). **(a)** Elektronische Absorptionsspektren des Vanadium(IV)-Ausgangskomplexes **13**, des chemisch generierten Vanadium(III)-Komplexes  $[\mathbf{13}]^-$  (Zn-Amalgam als Reduktionsmittel) und des chemisch rückoxidierten Vanadium(IV)-Komplexes (Luft- $\text{O}_2$  als Oxidationsmittel). **(b)** X-Band-ESR-Spektren des Vanadium(IV)-Ausgangskomplexes **13** und des mittels Luft- $\text{O}_2$  rückoxidierten Vanadium(IV)-Komplexes bei 77 K.

dabei als besonders geeignet, da u. a. eine einfache Abtrennung des Reduktionsmittels von der Produktlösung möglich ist. In einer zum Elektrolyseansatz vergleichbaren Synthese wurde unter Inertbedingungen in einem geschlossenen Reaktionsgefäß mit integrierter Flachküvette (1 mm) eine MeCN-Lösung des Vanadium(IV)-Komplexes **13** mit Zn-Amalgam versetzt. Es erfolgte die schon aus dem Elektrolyseansatz bekannte langsame Farbänderung der Lösung von violett nach grün. Die während der Reaktion aufgenommenen UV/Vis-Spektren (siehe Abb. 5.6a) belegen in Übereinstimmung zu den elektrochemischen Untersuchungen (vgl. Abb. 5.5b) die reduktive Umsetzung von **13** zum beschriebenen Vanadium(III)-Komplex  $[\mathbf{13}]^-$  sowie dessen Rückoxidation zum Ausgangsvanadium(IV)-Komplex. Es handelt sich folglich um identische Vanadium-Spezies, die während der Redoxprozesse zum einen auf elektrochemischem als auch auf Synthese-chemischem Weg entstehen. Die Rückoxidation der mit Zn-Amalgam generierten Vanadium(III)-Spezies lässt sich jedoch im Unterschied zur elektrochemisch erzeugten Spezies mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel erzielen und führt hier zu keiner Komplexzersetzung. Ein Vergleich der ESR-Spektren zwischen dem Ausgangsvanadium(IV)-Komplex **13** und dem mittels Luftsauerstoff rückoxidierten Vanadium(IV)-Komplex in Abbildung 5.6b veranschaulicht nochmals anhand der guten Übereinstimmung beider Spektren den diskutierten Reaktionsweg über Ein-Elektron-Redoxprozesse unter Erhalt der strukturellen Ligandumgebung und Koordination im Komplex. Die chemisch generierte Vanadium(III)-Spezies ist allerdings so stark oxidationsempfindlich gegenüber Luftsauerstoff, dass eine Isolierung von  $[\mathbf{13}]^-$  aus der Reaktionslösung und dessen Handhabbarkeit auch auf diesem Syntheseweg bisher nicht zu

realisieren war.

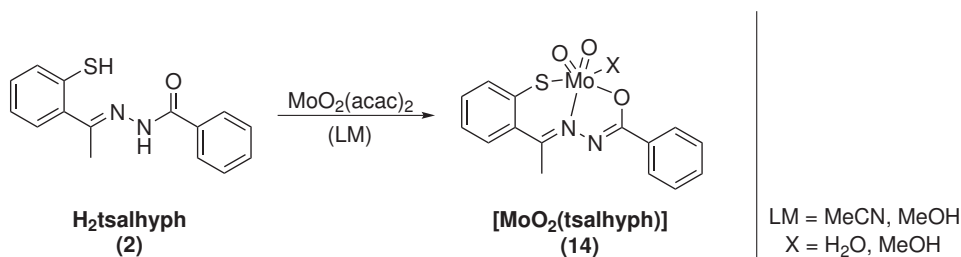
Das vermeintlich unterschiedliche Oxidationsverhalten der elektrochemisch und der chemisch erzeugten Vanadium(III)-Verbindung  $[\mathbf{13}]^-$  an Luft lässt sich nur auf die Anwesenheit der aus dem Reduktionsmittel stammenden Zink-Ionen in der Reaktionslösung des Zn-Amalgam-Ansatzes zurückführen. Die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen begünstigen die einfache Ein-Elektron-Redoxreaktion zwischen dem Vanadium-Zentrum und Sauerstoff (siehe Gleichung 5.1), indem sie im Zusammenspiel mit z. T. freien Thiophenolat-Liganden die reduktiv entstehenden Superoxidradikale abfangen.



Ein vergleichbares Verhalten ist in biologischen Systemen für Metallothionein (MT), einem kleinen Cystein-reichen, Zink-bindenden Protein mit Cluster-ähnlicher Struktur, beschrieben. Während  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen eigentlich redoxinert sind, können die Cystein-Liganden im MT unter gleichzeitiger Abgabe oder Bindung von Zink-Ionen und Bildung oder Spaltung von Disulfid-Bindungen oxidiert und reduziert werden. MT reagiert mit einer Reihe reaktiver Sauerstoff-Spezies (ROS), wie z. B. Superoxid, Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikalen, wobei Zink-Ionen frei werden.<sup>57-59</sup> In diesem Zusammenhang lässt sich auch die unvollständige Rückoxidation zu  $\mathbf{13}$  durch Luftsauerstoff im Zn-Amalgam-Ansatz erklären, wie es im UV/Vis-Spektrum in Abbildung 5.6a an der gegenüber dem Ausgangsvanadium(IV)-Komplex intensitätsschwächeren d-d-Bande (bei 535 nm) erkennbar ist. Unter dem Einfluss der Zink-Ionen scheint in der Reaktionslösung eine geringe Menge an Vanadium-Komplex zu dissoziieren und so eine Zink-Komplexierung durch freie Thiophenolat-Liganden oder zusätzliche Schwefel-Spezies zu ermöglichen. Dieser Zink-Schwefel-Komplex ist vermutlich analog des MT in der Lage, entstehende  $\text{O}_2^{\cdot-}$  Radikalanionen unschädlich zu machen. Somit wird eine irreversible oxidative Zersetzung des gesamten Komplexes durch unspezifische Folge- und Abreaktionen dieser  $\text{O}_2^{\cdot-}$  Radikale, wie es im Elektrolyseansatz bei Luftzufuhr beobachtet wird, verhindert.

### 5.3 *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplex von $\text{H}_2\text{tsalhyph}$

Die Synthese von  $[\text{MoO}_2(\text{tsalhyph})]$  ( $\mathbf{14}$ ) erfolgt auf ähnliche Weise wie für den analogen Vanadium-Komplex  $\mathbf{13}$ , jedoch nicht unter Inertbedingungen. In einer Ligandenaustauschreaktion des Acetylacetonats im Molybdän-Precursor gegen den dreizähligen Ligand  $\mathbf{2}$  in MeCN wird unter Erhalt der *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Einheit Komplex  $\mathbf{14}$  als orangefarbener amorpher Feststoff isoliert (vgl. Abb. 5.7). Als Nebenprodukte dieser Reaktion werden die



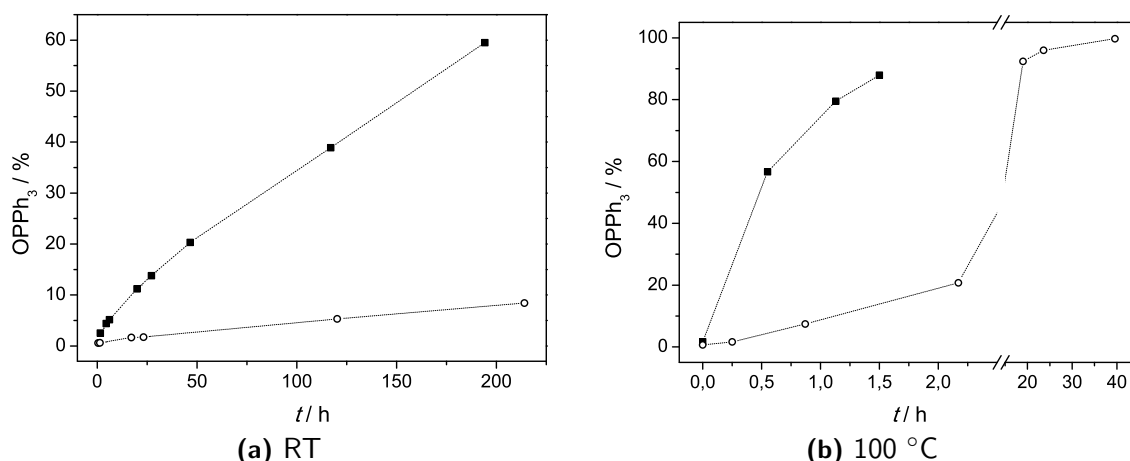
**Abbildung 5.7:** Reaktionsschema zur Darstellung von  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{tsalhyph})]$  (14).

heterocyclischen Verbindungen **8** und **9** beobachtet. In methanolischer Reaktionslösung kommt es zur verstärkten Bildung dieser Nebenprodukte.

### 5.3.1 Charakterisierung

Die Bildung von Komplex **14** wird anhand charakteristischer Schwingungsbanden im IR-Spektrum angezeigt. Die N–H-Valenzschwingung ( $3215\text{ cm}^{-1}$ ) und C=O-Valenzschwingung ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ) des Hydrazid-Liganden **2** können im Spektrum des Komplexes nicht mehr beobachtet werden. Im Gegensatz zum Ligand sind im Spektrum von **14** zusätzlich die beiden intensiven charakteristischen IR-Banden der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$ -Einheit bei  $932$  und  $844\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** sind die Resonanzen aller Protonen im Vergleich zum Ligand zu tieferem Feld verschoben. Das Resonanzsignal des Amid-Protons, das in deuteriertem DMSO üblicherweise bei einer chemischen Verschiebung von  $11\text{ ppm}$  beobachtet wird, ist aufgrund der Deprotonierung des Liganden nicht vorhanden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist die Komplexbildung am deutlichsten an den signifikant zu tieferem Feld verschobenen Resonanzen des Carbonyl- und des aromatischen Thiophenolat-Kohlenstoffatoms erkennbar.

In Analogie zum *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplex des korrespondierenden Phenolat-Liganden  $[\text{MoO}_2(\text{sallyph})]$  (**15**)<sup>41</sup> wird für Komplex **14** eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung am Molybdän-Zentrum angenommen, wobei ein zweifach deprotoniertes Ligandmolekül dreizählig mit gleichem Bindungsmodus wie im Vanadium-Komplex **13** am Molybdän(VI)-Ion koordiniert. Die restlichen Koordinationsstellen des Oktaeders werden von den zwei *cis*-ständigen Oxo-Gruppen und einem neutralen Lösungsmittelmolekül besetzt. Bei Verwendung von MeCN als Lösungsmittel wird die sechste Koordinationsstelle im Komplex von einem H<sub>2</sub>O-Molekül eingenommen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird dies am Resonanzsignal bei  $3.30\text{ ppm}$  in deuteriertem DMSO beobachtet und durch die Elementaranalyse bestätigt.



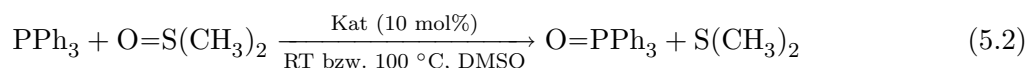
**Abbildung 5.8:** Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei den Oxotransfer(OAT)-Reaktionen von DMSO auf PPh<sub>3</sub> katalysiert von [MoO<sub>2</sub>(tsalhyph)] (14) ■ und [MoO<sub>2</sub>(salhyph)] (15) ○ (a) bei Raumtemperatur und (b) bei 100 °C.

### 5.3.2 Katalytische Aktivität

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von Komplex **14** hinsichtlich verschiedener Oxidationsreaktionen bzw. dessen Fähigkeit zur Bildung einer katalytisch aktiven Spezies, wurden Oxotransfer(OAT)-Reaktionen und Sulfoxidationen durchgeführt.

#### Oxotransfer

Am Beispiel der Reduktion von DMSO zu Dimethylsulfan mit Hilfe von Triphenylphosphan als Sauerstoffakzeptor wurde die katalytische OAT-Aktivität von [MoO<sub>2</sub>(tsalhyph)] getestet (vgl. Gleichung 5.2).



Zu diesem Zweck wird Komplex **14** in sauerstofffreiem und getrocknetem deuteriertem DMSO gelöst und mit der zehnfachen molaren Menge an Triphenylphosphan versetzt. Der Reaktionsverlauf und Umsatz bei Raumtemperatur bzw. 100 °C wird dabei mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Es fand eine vergleichsweise schnelle katalytische Oxidation des Triphenylphosphans statt, wobei sich mit erhöhter Reaktionstemperatur eine deutliche Steigerung der Aktivität feststellen lässt. Bei Raumtemperatur konnte nach ca. 1,5 h nur ein 2,5%iger Umsatz zum Phosphanoxid beobachtet werden (vgl. Abb. 5.8a), während bei 100 °C nach etwa gleicher Katalysedauer ein Substratumsatz von 88% erfolgte (vgl. Abb. 5.8b). Der Reaktionsverlauf ist durch eine maximale Initialgeschwindigkeit und eine zum Ende der Katalyse abnehmenden

**Tabelle 5.2:** Gegenüberstellung der temperaturabhängigen initialen Umsatzraten bei der OAT-Katalyse mit [MoO<sub>2</sub>(tsalhyph)] (**14**) und [MoO<sub>2</sub>(salhyph)] (**15**).

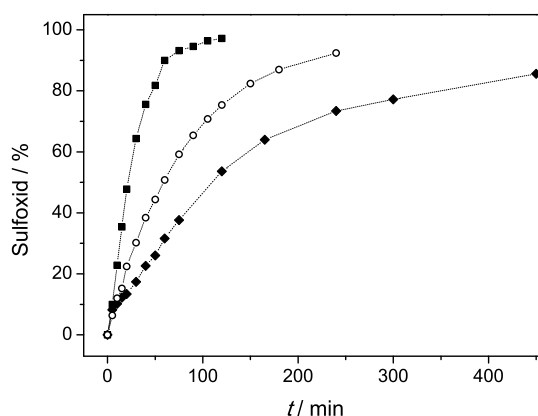
Katalysator	TOF* (h <sup>-1</sup> )	
	RT	100 °C
<b>14</b>	0.062	9.993
<b>15</b>	0.007	0.939

\*  $\text{TOF} = \frac{\Delta n_{\text{OPPh}_3}}{n_{\text{Kat}} \cdot \Delta t}$ ; berechnet für das Zeitintervall der jeweils ersten beiden Messpunkte (vergleichbar der Anfangsgeschwindigkeit)

Reaktionsgeschwindigkeit charakterisiert. In Tabelle 5.2 sind die initialen Umsatzraten (anhand der TOF-Werte) des Katalysators **14** dem Phenolat-analogen Komplex [MoO<sub>2</sub>(salhyph)] (**15**) gegenübergestellt. Die katalytische OAT-Aktivität insgesamt und die TOF-Werte von **15** zu Katalysebeginn sind unabhängig der Reaktionstemperatur signifikant geringer als beim Katalysator **14** (vgl. Abb. 5.8). So wird mit **15** auch bei 100 °C ein vollständiger Substratumsatz erst nach knapp 40 h Katalysedauer erreicht. Beide Katalysatoren bleiben nach den OAT-Reaktionen erhalten und liegen am Ende unverändert als *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplexe in Lösung vor. Die Ergebnisse für **15** erscheinen für einen Molybdän(VI)-Komplex ohne Schwefel-abhängiges Ligandsystem nicht unerwartet und bestätigen Beschreibungen aus der Literatur, wonach OAT-Reaktionen, katalysiert von Oxomolybdän-Komplexen ohne Dithiolen-Liganden (Molybtopterin-artige Struktur) oder auch ganz ohne Schwefel-Donoren stattfinden, jedoch deutlich langsamer und mit z. T. höheren Aktivierungstemperaturen als vergleichbare Schwefel-haltige Komplexe (strukturelle Oxotransferase-Modelle) ablaufen.<sup>14,17,60,61</sup> Die hier untersuchten Beispiele funktioneller Modellkomplexe veranschaulichen den Einfluss eines Schwefel-Donors auf die katalytische Aktivität besonders gut. Allein der Austausch eines Phenolat-Donors im Ligandsystem gegen eine Thiophenolat-Gruppe bewirkt durch die veränderten Redoxeeigenschaften eine Stabilisierung bzw. leichtere Zugänglichkeit niedrigerer für den Katalysemechanismus relevanter Oxidationstufen des Molybdän-Zentrums ([Mo<sup>IV</sup>O]<sup>2+</sup> nach formaler Sauerstoffatom-Abgabe) und somit eine gesteigerte OAT-Reaktivität.

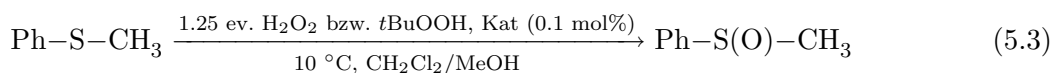
### Sulfoxidation

Sowohl [MoO<sub>2</sub>(tsalhyph)] als auch [MoO<sub>2</sub>(salhyph)] wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Sulfide zu oxidieren. Als Substrat der Sulfoxidation diente in allen Katalysen Thioanisol. Das Sulfid wird entweder mit 1.25 Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder zu Vergleichszwecken mit 1.2 Äquivalenten *t*BuOOH als Oxidationsmittel unter Verwendung von 1 mol% des jeweiligen



**Abbildung 5.9:** Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei den Sulfoxidationen von Thioanisol mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  $10\text{ }^\circ\text{C}$  katalysiert von  $[\text{MoO}_2(\text{tsalhyph})]$  (**14**) ■ und  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$  (**15**) ○. Zum Vergleich ist die von Komplex **14** katalysierte Sulfoxidation mit  $t\text{BuOOH}$  als Oxidationsmittel bei  $10\text{ }^\circ\text{C}$  abgebildet ◆.

Metallkomplexes bei  $10\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt (vgl. Gleichung 5.3).



Bei den Katalysetesten wird in einem  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch gearbeitet. Der Reaktionsverlauf wird mit Hilfe des Integrationsverhältnisses von Produkt zum internen Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 5.9 sind für die einzelnen Katalysen jeweils die Substratumsätze gegen die Zeit aufgetragen. Die dazugehörigen Initialgeschwindigkeiten sind in Tabelle 5.3 anhand der TOF-Werte zusammengefasst. Die Messergebnisse lassen erneut deutliche Aktivitätsunterschiede zwischen beiden Katalysatoren erkennen, die jedoch nicht so stark ausgeprägt sind wie bei der OAT-Katalyse. Ursache hierfür ist möglicherweise der nicht erforderliche und nicht stattfindende Oxidationsstufenwechsel am akti-

Katalysator	TOF* ( $\text{min}^{-1}$ )	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	$t\text{BuOOH}$
<b>14</b>	2.56	1.02
<b>15</b>	1.28	—

**Tabelle 5.3:** Gegenüberstellung der initialen Umsatzraten bei der Sulfoxidations-Katalyse mit  $[\text{MoO}_2(\text{tsalhyph})]$  (**14**) und  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$  (**15**) in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel.

\*  $\text{TOF} = \frac{\Delta n_{\text{Sulfoxid}}}{n_{\text{Kat}} \cdot \Delta t}$ ; berechnet für das Zeitintervall der jeweils ersten beiden Messpunkte (vergleichbar der Anfangsgeschwindigkeit)



ven Molybdän-Zentrum im Katalysezyklus der Sulfoxidation gegenüber dem OAT-Mechanismus. Die durch den Thiophenolat-Donor beeinflussten Redoxeeigenschaften von Modellkomplexen und die Stabilisierung niedrigerer Oxidationsstufen gegenüber Phenolat-Analoga spielen bei der Sulfoxidation nur eine untergeordnete Rolle. Der Schwefel-Donor im reaktiveren Molybdän-Komplex **14** scheint hier eher eine strukturelle Funktion zu erfüllen und begünstigt vermutlich die Generierung der katalytisch aktiven Peroxomolybdän-Spezies.

Die Sulfoxidation von Thioanisol mit **14** als Katalysator läuft darüber hinaus auch mit schwächeren Oxidationsmitteln als  $\text{H}_2\text{O}_2$  wie z. B. *t*BuOOH annähernd quantitativ ab und bestätigt die vielseitige und effektive katalytische Aktivität von **14**.



# 6 Nickel-, Kobalt- und Eisen-Komplexe

## 6.1 Nickel-Komplexe

Um das Komplexierungsverhalten und die Reaktivität der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Ligandsysteme mit elektronenreichen Übergangsmetallen zu untersuchen und zu verstehen, wurden zunächst Synthesen und Darstellungsversuche zu Nickel(II)-Komplexen unternommen. Diese werden im Folgenden u. a. anhand ihrer Kristallstrukturen ausführlich behandelt. Dabei sind Funktionen und Eigenschaften des Thiophenolat-Donors wiederum von besonderem Interesse.

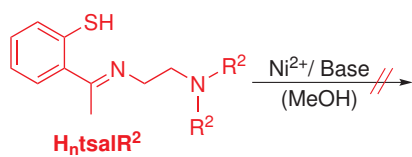
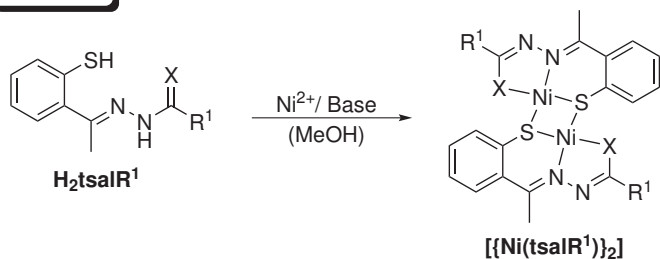
Im Zusammenhang mit der Enzymklasse der Nitrilhydratasen und dem strukturell sehr ähnlichen aktiven Zentrum Nickel-abhängiger Acetyl-CoA-Synthasen (mit äquatorialer N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ebene)<sup>31,62</sup> sind auch hier Ähnlichkeitsbeziehungen in Struktur und Reaktivität zu vergleichbaren Kobalt- und Eisen-Komplexen zu erwarten.

### 6.1.1 Synthesevarianten

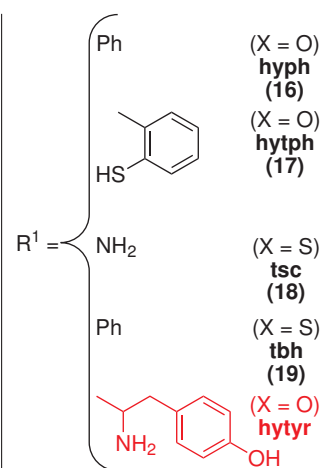
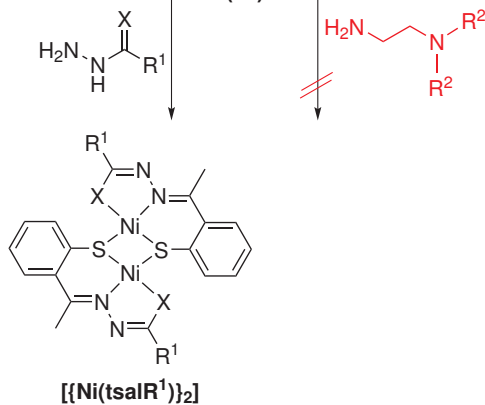
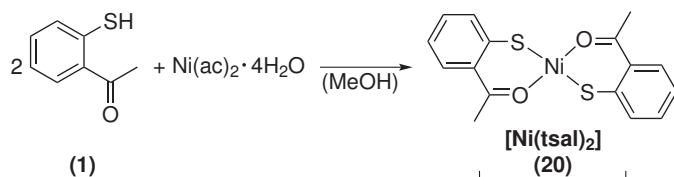
Die Darstellung von Nickel(II)-Komplexen kann prinzipiell nach zwei verschiedenen Synthesemethoden erfolgen. Beide Methoden wurden in dieser Arbeit erfolgreich für die Komplexbildung mit Hydrazid-basierten Schiff'schen Basen etabliert sowie auf ihre generelle Anwendbarkeit für die in dieser Arbeit beschriebenen *o*-Mercaptoacetophenon-abhängigen Ligandsysteme untersucht. Hinsichtlich Ausbeute und Produktbildung führen beide Varianten zum selben Ergebnis und zeigen keine größeren Abweichungen untereinander.

Wie in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt wird nach Methode A der Ligand direkt mit der äquimolaren Menge eines Nickel(II)-Salzes in methanolischer Lösung umgesetzt. Die Wahl des Nickel-Edukts (z. B. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Ni(ac)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O) zeigt keinen Einfluss auf die Produktbildung. Auch die Zugabe einer Base (z. B. NEt<sub>3</sub>) ist für die Komplexierung nicht zwingend nötig, begünstigt jedoch Dauer und Vollständigkeit der Reaktion. Acetat als Gegenion ist dabei offenbar basisch genug, um die bei der Reaktion freiwerdenden Protonen zu puffern. Auf diese Weise können die neutralen Nickel(II)-Komplexe der Hydrazid-Liganden [ $\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2$ ] (**16**), [ $\{\text{Ni}(\text{tsalhytph})\}_2$ ] (**17**) und [ $\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2$ ] (**18**) mit dimerer Zusam-

**Methode A**



**Methode B**



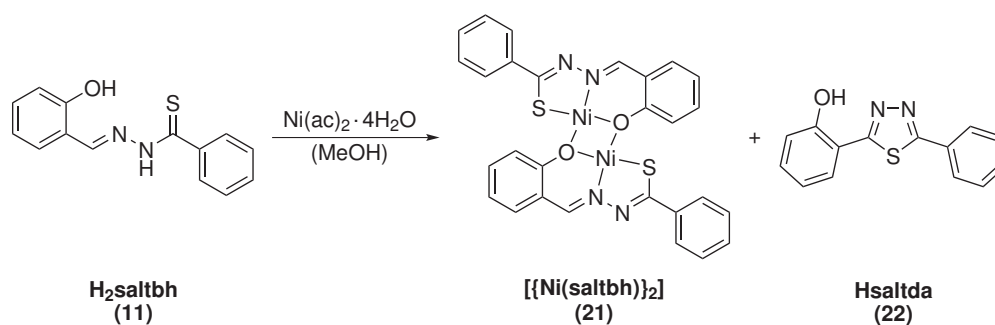
**Abbildung 6.1:** Reaktionsschema der beiden Syntheseverianten A und B für die dinuklearen Nickel-Komplexe  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$  (16),  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhytph})\}_2]$  (17),  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2]$  (18) und  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (19) sowie für die Synthese des Nickel-Precursors  $[\text{Ni}(\text{tsal})_2]$  (20). Als Base fungiert z. B.  $\text{NEt}_3$ .

mensetzung isoliert werden. Unabhängig der Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel oder Basenzugabe und auch mit einem 1:2 Stöchiometrieverhältnis zwischen Metallsalz und Ligand werden mit den *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Hydrazid-Liganden immer die rotbraunen diamagnetischen Nickel-Dimer-Komplexe gebildet. Die ausschließliche Entstehung dieser Komplexe mit quadratisch-planarer Koordinationsumgebung für jedes Nickel(II)-Ion steht im Gegensatz zu Literatur-bekanntem Nickel(II)-Komplexen Phenolat-analoger *N*-Salicylidenhydrazid-Liganden und vergleichbarer Schiff'scher Basen, für die ebenso oktaedrische Strukturen beschrieben sind.<sup>63,64</sup> Zur koordinativen Absättigung der Komplexe **16**, **17** und **18** wird neben einem dreizähligen Ligandmolekül die letzte freie Donorstelle jedes Nickel-Zentrums stets durch Thiolat-Brückenbildung besetzt. Dadurch wird die Bildung mononuklearer oder oktaedrischer Nickel(II)-Komplexe beispielsweise über koordinierende Lösungsmittelmoleküle oder zusätzliche Coliganden unterbunden. Ursache hierfür ist vermutlich der stärker saure Charakter des Thiophenolat-Donors mit Auswirkungen auf den Säurecharakter des (Thio)Amid-Protons gegenüber Phenolat-funktionalisierten Liganden. Somit koordinieren die hier beschriebenen Schwefel-Liganden stets in ihrer zweifach deprotonierten Form und verhindern unter Bildung gesättigter Neutral-Komplexe oktaedrische Strukturen und geladene Komplexkationen.

Einzig mit dem Hydrazid-Ligand H<sub>2</sub>tsalhytyr (**5**) konnte kein einheitlicher Nickel-Komplex der Form [Ni(tsalhytyr)]<sub>2</sub> isoliert werden. Das IR-Spektrum deutet zwar auf eine Komplexierung, indem die C=O-Valenzschwingung (1656 cm<sup>-1</sup>) des Liganden **5** nicht mehr zu beobachten ist. Allerdings war aufgrund von Reaktionen vermutlich mit der freien Amin-Gruppe und vieler Nebenprodukten eine einheitliche Produktisolierung nicht möglich.

Des Weiteren sind auch mit den Amin-basierten Schiff'schen Basen auf diesem Syntheseweg keine Nickel-Komplexe zugänglich. Die Darstellungsversuche resultierten trotz Lösungsmittel-, Base- oder Coligand-Variationen in öligen Rückständen undefinierter Zusammensetzung.

Zum Vergleich wurden mit dem Hydrazid-Ligand H<sub>2</sub>saltbh (**11**) mit Schwefel- und Sauerstoff-invertiertem Donorsatz gegenüber Ligand H<sub>2</sub>tsalhyph analoge Komplexierungsreaktionen mit Ni(ac)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O durchgeführt. Aus der Literatur ist in diesem Kontext ein diamagnetischer mononuklearer Neutralkomplex der Form [Ni(Hsaltbh)]<sub>2</sub> vorgeschlagen.<sup>42</sup> Diese Zusammensetzung scheint jedoch angesichts der obigen Ergebnisse mit Hydrazid-Liganden unwahrscheinlich und kann in einer entsprechenden Reaktion nicht bestätigt werden. Es entsteht der zweikernige Komplex [Ni(saltbh)]<sub>2</sub> (**21**) unter gleichzeitiger Zersetzung des Liganden zu Hsaltda (**22**) (siehe Abb. 6.2). Dieser Ringschluss zur heterocyclischen Verbindung **22** ist vergleichbar mit der Thiadiazol-Bildung, die bereits bei der Synthese der Ligandvorstufe Thiobenzhydrazid eintritt (siehe Seite 21), und scheint bevorzugt unter basischen Bedingungen stattzufinden. Im nächsten



**Abbildung 6.2:** Reaktionsschema für die Synthese des dinuklearen Nickel-Komplexes **[Ni(saltbh)]<sub>2</sub>** (**21**) unter Entstehung des Nebenprodukts **Hsaltda** (**22**).

Kapitel der Kobalt-Komplexe werden dazu weitere Beobachtungen und Ergebnisse diskutiert.

In einer zweiten Variante mit Templat-synthetischem Ansatz (vgl. Methode B in Abb. 6.1) sollte insbesondere versucht werden, neben den Nickel-Dimer-Komplexen mit quadratisch-planarer Koordinationsumgebung auch oktaedrische und/oder mononukleare Strukturen zu erhalten. Dazu wird mit Hilfe des Nickel-Precursors **[Ni(tsal)<sub>2</sub>]** (**20**) eine bestimmte Vorkoordination durch Ligandfragmente gewährleistet und ein eventuell leichter Zugang zu oktaedrisch koordinierten Nickel-Zentren ermöglicht. Darüber hinaus sollte Methode B eine einfachere Darstellung von Nickel-Komplexen der Amin-basierten bzw. der schwer zugänglichen Schiff'schen Basen erlauben.

Der Nickel-Precursor **20** der Methode B wird nach einer modifizierten Literaturvorschrift aus **Ni(ac)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O** und der doppelten molaren Menge an *o*-Mercaptoacetophenon dargestellt<sup>65</sup> und im nächsten Schritt mit zwei Äquivalenten des Hydrazids bzw. einem Äquivalent desamins umgesetzt. So können nach dieser Syntheseverfahren mit den Hydraziden die identischen dinuklearen Nickel-Komplexe **16**, **17** und **18** wie nach Methode A erhalten werden. Veränderte Reaktionsverläufe und erwartete Nickel-Komplexe mit oktaedrischer Koordinationsumgebung wurden dagegen nicht beobachtet.

Außerdem konnten auch auf diesem Weg keine Nickel-Komplexe der Aminosäurehydrazide isoliert werden. Neben Tyrosinhydrazid kam dabei auch die analoge Leucin-Verbindung zum Einsatz, aus deren Reaktionsansatz nur eine Zersetzung des Nickel-Precursors **20** zum Disulfid **12** nachweisbar war.

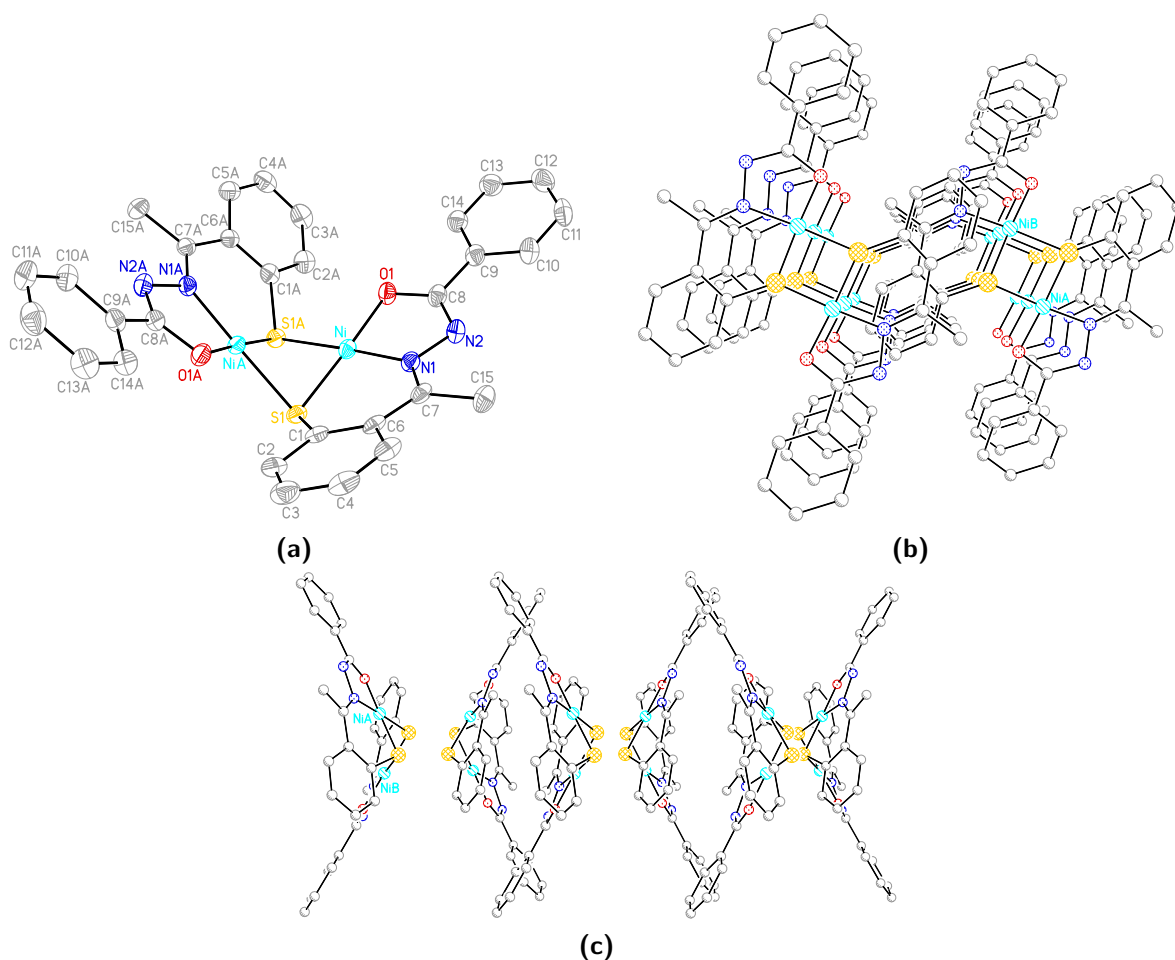
Für die Darstellung von **[Ni(saltbh)]<sub>2</sub>** (**19**) erweist sich Methode B als eine ausgesprochen elegante Syntheseverfahren. Wie im Kapitel 4.1 gezeigt werden konnte, lässt sich der Ligand selbst durch Kondensation zur Schiff'schen Base nicht direkt darstellen und scheint instabil.

Mit dieser Templat-Synthese jedoch wird der stufenweise Aufbau des Liganden unter gleichzeitiger Komplexierung eines Metallions möglich. Der Umsatz zwischen dem Nickel-Precursor **20** und der äquimolaren Menge an Thiobenzhydrazid sollte bei möglichst tiefen Temperaturen und langsam ablaufen, um die bevorzugte Nebenreaktion zu Bis(thiobenzhydrazido)nickel(II)  $[\text{Ni}(\text{tbh})_2]$  weitgehend zu unterdrücken.

Für die Synthese und Isolierung von Nickel-Verbindungen der Amin-basierten Schiff'schen Basen bietet auch Methode B keinen Zugang. Ein Syntheseversuch mit Htsaluns-penp (**7**) deutet zwar in massenspektrometrischen Analysen (u. a. Molpeak für  $[\text{Ni}(\text{tsaluns-penp})]^+$ ) auf eine Komplexbildung. Eine Isolierung und weitere Charakterisierung der Spezies war jedoch aufgrund der vielen Nebenprodukte nicht realisierbar. Von den Phenolat-analogen Liganden  $\text{H}_3\text{sabhea}$ , Hsaluns-penp und Derivaten ist dagegen eine Reihe verschiedener Übergangsmetallkomplexe bekannt. Darunter fallen für  $\text{H}_3\text{sabhea}$  vorwiegend ein- und mehrkernige Kupfer-, Vanadium-, Molybdän- und Mangan-Komplexe<sup>14,48,49,66–71</sup> sowie für Hsaluns-penp u. a. Nickel- und Eisen-Komplexe.<sup>50,53</sup> Mit diesem Hintergrund wird neben störenden Zersetzungs- und Folgereaktionen der Thiophenolat-Funktion die schwächere S-Donor-Metallbindung im Zusammenwirken mit der großen (Donor-)Flexibilität der Liganden **6** und **7** als Ursache der mäßigen Komplexierungseigenschaften angenommen. Demgegenüber handelt es sich bei den Hydrazid-basierten Liganden um relativ starre konjugierte Systeme, die trotz schwächerer Schwefel-Metall-Bindung die Bildung stabiler Übergangsmetallkomplexe zulassen.

### 6.1.2 Charakterisierung und Kristallstrukturen

Kennzeichnend für die Bildung der Nickel(II)-Komplexe  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$  (**16**),  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhytph})\}_2]$  (**17**),  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2]$  (**18**) und  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (**19**) mit den *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Hydrazid-Liganden werden im IR-Spektrum charakteristische Ligand-Valenzschwingungsbanden nicht mehr beobachtet. So sind aufgrund der zweifachen Deprotonierung der Liganden und der Koordination über die Iminolat-Form im IR-Spektrum der Komplexe die N–H-Valenzschwingung (um etwa  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) und die C=O- (um  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. die etwas weniger charakteristische C=S-Valenzschwingung (um  $850\text{ cm}^{-1}$ ) nicht zu finden. Alle Komplexe sind wegen der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung der Nickel(II)-Zentren diamagnetisch. Somit lassen sich die löslichen Nickel-Verbindungen **16** und **18** auch mittels NMR-Spektroskopie charakterisieren. Im Vergleich zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Liganden ist die Komplexbildung vor allem am nicht vorhandenen Resonanzsignal des Amid-Protons sowie an der Tieffeld-Verschiebung der Resonanz der Methyl-Protonen um ca.  $0.3\text{ ppm}$  nachweisbar. Auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **16** und **18** sind gegenüber den



**Abbildung 6.3:** (a) Molekülstruktur des centrosymmetrischen Neutralkomplexes  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$  (**16**). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (b) Packung der dinuklearen Nickel-Moleküle in der Kristallstruktur von **16** entlang der  $[010]$  Richtung. (c) Packung der Nickel-Dimere in der Kristallstruktur von **16** mit Blick aus der  $[001]$  Richtung.

Liganden die zu tieferem Feld verschobenen Resonanzen des Carbonyl-, des aromatischen Thiophenolat- und des Methyl-Kohlenstoffatoms auffällig, während das Resonanzsignal des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms von **18** bei höherem Feld auftritt. In Übereinstimmung mit der dimeren Struktur der Komplexe aus zwei identischen Nickel-Ligand-Einheiten ist in den NMR-Spektren jeweils nur ein Satz an Ligand-Resonanzsignalen zu finden.

Aus den Molekülstrukturen von **16** (Abb. 6.3a), **18** (Abb. 6.4a) und **19** (Abb. 6.5) wird das untereinander gemeinsame Strukturmotiv eines Di- $\mu$ -thiophenolat-verbrückten Nickel-Zweikerners ersichtlich. Für Komplex **17** konnten löslichkeitsbedingt keine geeigneten Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Nickel-Komplexe kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $C2/c$  für **16** und **19** und in  $P2_1/c$  für **18**. In der asymmetrischen Einheit

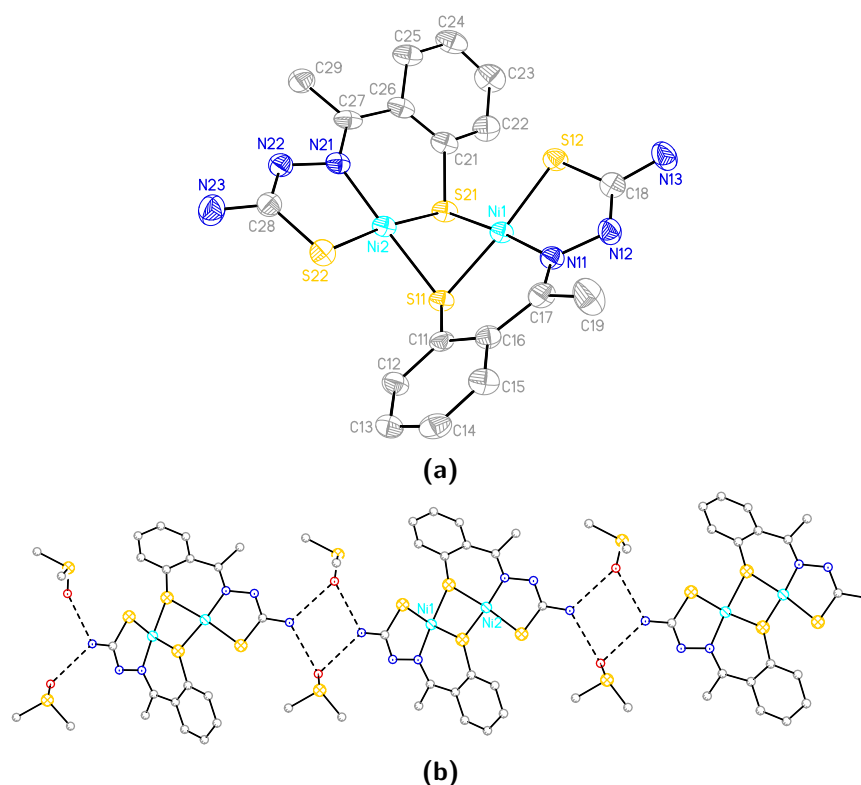


von **16** und **19** befindet sich jeweils eine halbe Formeleinheit des neutralen dinuklearen Komplexmoleküls ohne zusätzliches Lösungsmittel. Komplex **18** beinhaltet dagegen in der asymmetrischen Einheit ein vollständiges Nickel-Dimer-Molekül sowie zwei DMSO-Moleküle, wovon eines auf zwei Positionen fehlgeordnet ist.

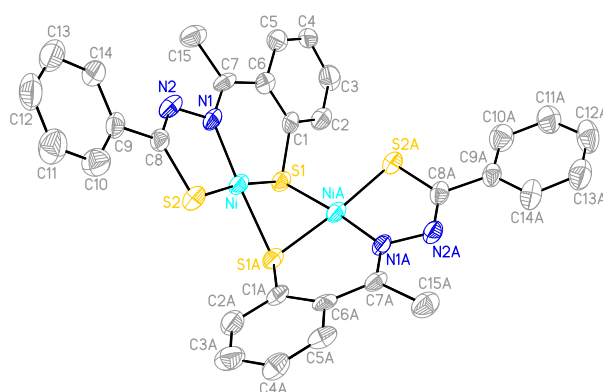
In den dinuklearen Komplexen koordiniert jeweils ein Ligandmolekül in dianionischer Form an einem Nickel(II)-Zentrum. Die koordinative Absättigung durch Thiolat-Brückenbildung zu einer Symmetrie-äquivalenten (**16** und **19**) bzw. benachbarten (**18**) Ligand-Metall-Einheit vervollständigt die äquatoriale Koordinationsebene eines Nickel-Ions und führt zur Bildung des neutralen Komplexmoleküls  $[\{\text{Ni}(\text{tsalR}^1)\}_2]$ . So lässt sich die Koordinationsumgebung jedes Nickel-Zentrums als quadratisch-planar mit Donor-Metall-Abständen von etwa 185 pm für Ni–O1, von 187 bis 191 pm für Ni–N1 und von 212 bis 221 pm für Ni–S beschreiben (vgl. Tab. 6.1). Unter den Ni–S-Abständen sind die Thiolat-Brücken zur nächsten Ligand-Metall-Einheit jeweils die längsten. Der *trans*-Winkel (N1–Ni–S1A für **16** und **19**, N11–Ni1–S21 bzw. N21–Ni2–S11 für **18**) weicht um maximal 6° von den idealen 180° ab. Die quadratisch-planare Koordinationsumgebung der Nickel-Zentren von **16** ist unter den drei Nickel-Komplexen am wenigsten verzerrt. Die einzelnen Nickelatome ragen nur um wenige pm aus der mittleren planaren Donor-Ebene (2 pm in **16**, 2 bzw. 1 pm in **18**, 13 pm in **19**). Die Dieder-Winkel zwischen beiden Thiophenolat-verbrückten quadratisch-planaren Nickel-Einheiten betragen in allen drei Nickel-Dimer-Komplexen etwa 70°.

Die Packungseigenschaften in den Kristallen der drei Nickel-Komplexe sind untereinander z. T. verschieden. In der Kristallstruktur von **16** und **19** sind die Dimer-Moleküle in ihrer gewinkelten Struktur relativ regelmäßig angeordnet und insgesamt über  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen (ca. 405 pm) stabilisiert. Am Beispiel von **16** wird dieser Sachverhalt in den Abbildungen 6.3b und 6.3c aus zwei verschiedenen Blickrichtungen deutlich. Der Abstand zwischen gleich ausgerichteten Molekülen beträgt für **16** etwa 674 pm und für **19** etwa 650 pm. Die Packung in der Kristallstruktur von **18** ist aufgrund des fehlenden Benzol-Rings im Hydrazid-Fragment des Liganden gegenüber **16** und **19** unregelmäßiger. Hinzu kommt eine Verknüpfung von Nickel-Dimer-Komplexen durch Wasserstoffbrückenbindungen über zwei DMSO-Moleküle (N13···O2D 295 pm, N13···O1D 293 pm, N23···O2D 294 pm, N23···O1D 302 pm), wie es in Abbildung 6.4b dargestellt ist.

In der Literatur ist der mononukleare Neutralkomplex  $[\text{Ni}(\text{Hsaltbh})_2]$  anhand von IR- und NMR-Daten mit einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung am Nickel(II)-Zentrum beschrieben, wobei jeweils ein Stickstoffatom der Imin-Gruppen und ein Schwefelatom der Thioiminolat-Einheiten zweier einfach deprotonierter Ligandmoleküle als Donorstellen



**Abbildung 6.4:** (a) Molekülstruktur des Neutralkomplexes  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltc})\}_2]$  (**18**). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (b) Eindimensionale kettenförmige Verknüpfung benachbarter Nickel-Dimer-Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen über je zwei DMSO-Moleküle in der Kristallstruktur von **18** mit Blick aus der [001] Richtung. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Wasserstoffbrückenbindungen.



**Abbildung 6.5:** Molekülstruktur des centrosymmetrischen Neutralkomplexes  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (**19**). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

**Tabelle 6.1:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) der Nickel-Komplexe  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$  (**16**),  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2]$  (**18**) und  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (**19**).

	<b>16</b>	<b>18<sup>‡</sup></b>		<b>19</b>
Ni–S1	211.85(7)	213.34(12)	214.64(13)	214.1(2)
Ni–X*	185.31(18)	215.06(12)	216.08(12)	214.6(2)
Ni–N1	187.00(19)	190.9(3)	189.7(4)	188.6(5)
Ni–S <sup>†</sup>	219.83(6)	221.08(11)	220.59(13)	220.54(18)
C1–S1	175.5(2)	175.9(4)	176.5(4)	176.0(6)
C8–X*	130.3(3)	173.6(5)	174.4(5)	172.7(6)
C7–N1	130.9(3)	132.2(5)	132.1(5)	133.0(7)
N1–N2	140.4(3)	140.9(5)	140.1(5)	140.2(7)
C8–N2	130.8(3)	130.7(5)	130.3(6)	130.8(7)
X*–Ni–S1	177.24(5)	172.95(5)	173.25(5)	172.78(8)
N1–Ni–S1	97.70(7)	98.00(11)	97.62(12)	97.77(17)
N1–Ni–X*	85.06(8)	89.04(11)	89.13(12)	89.34(18)
N1–Ni–S <sup>†</sup>	177.14(7)	175.50(11)	174.35(11)	174.81(18)
S1–Ni–S <sup>†</sup>	79.44(3)	77.50(4)	77.34(5)	77.04(8)

\*X = O1 für **16**, S2 für **18** und **19**<sup>†</sup>Ni–S = Ni–S1A für **16** und **19**, Ni1–S21 bzw. Ni2–S11 für **18** (Thiolatbrücke zur 2. Nickel-Ligand-Einheit)<sup>‡</sup>Bindungslängen und -winkel sind für beide Nickel-Ligand-Einheiten einer asymmetrischen Einheit aufgelistet

fungieren.<sup>42</sup> Im Gegensatz dazu lässt sich die einheitliche Bildung des Di- $\mu$ -phenolat-verbrückten Nickel-Zweikerners  $[\{\text{Ni}(\text{saltbh})\}_2]$  mit einem dianionischen Ligandmolekül pro Nickel-Zentrum zwar nicht kristallographisch belegen, jedoch eindeutig anhand der IR- und NMR-spektroskopischen sowie der massenspektrometrischen Analysen nachweisen. So fehlen im IR-Spektrum von **21** die Ligand-typischen N–H- und C=S-Valenzschwingungen sowie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Resonanzen einer vermeintlich protonierten Ligand-Spezies. Das Resonanzsignal des Imin-Protons tritt infolge der Komplexbildung und Koordination über das Imin-Stickstoffatom bei tieferem Feld auf als im Ligandspektrum. Am deutlichsten sind im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum die Resonanzsignale des Imin- und des aromatischen Phenolat-Kohlenstoffatoms zu tieferem Feld und des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms zu höherem Feld verschoben und deuten auf eine Koordination über diese N-, O-, S-Donoren im Komplex. Im Massenspektrum sind ausschließlich Molpeak und Fragment-Peaks des Nickel-Dimer-Komplexes zu finden.

Aus den Reaktionen der Hydrazid-Liganden mit verschiedenen Nickel-Vorstufen können die Komplexe  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$ ,  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhytph})\}_2]$ ,  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2]$  und  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  erhalten

werden. Trotz der verschiedenen [NOS] und [NS<sub>2</sub>] Donorsätze der Hydrazid-Liganden entsteht bei der Komplexbildung stets das gleiche grundlegende Strukturmotiv eines dinuklearen (Thio)Phenolat-verbrückten Komplexes aus zwei Ligand-Metall-Einheiten. Wie bereits bei der Charakterisierung von Nickel-Komplexen mit anderen Hydrazid-Liganden zu sehen war, bestimmt der Grad der Deprotonierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen entscheidend die Koordinationsumgebung.<sup>63,72,73</sup> In diesem Zusammenhang ist der saure Charakter der Thiophenolat-Funktion der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Ligandsysteme mit Auswirkungen auf den Säurecharakter des (Thio)Amid-Protons ausschlaggebend, so dass die in dieser Arbeit verwendeten Liganden unabhängig der Reaktionsbedingungen fast ausschließlich in ihrer dianionischen (Thio)Iminolat-Form koordinieren und quadratisch-planare Dimer-Strukturen bilden. Aus dem Ligand-typischen Bindungsmodus resultieren sechs- und fünfgliedrige Chelatringsysteme mit dem Metallzentrum.

## 6.2 Kobalt-Komplexe

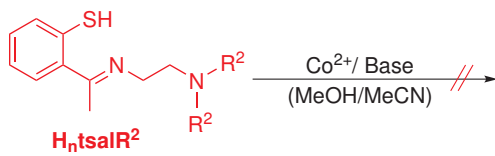
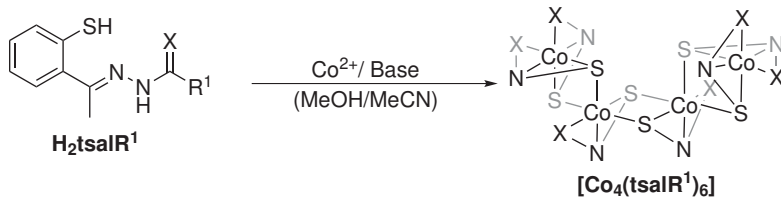
Die synthetischen Ergebnisse und Ansätze zu Nickel-Komplexen sollen nun auf Kobalt-Verbindungen übertragen und Unterschiede im Reaktionsverhalten sowie in struktureller Hinsicht herausgestellt werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Kobalt-Komplexe mit den vorgestellten *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Ligandsystemen u. a. auch als potentielle Nitrilhydratase-Modelle.

### 6.2.1 Synthesevarianten

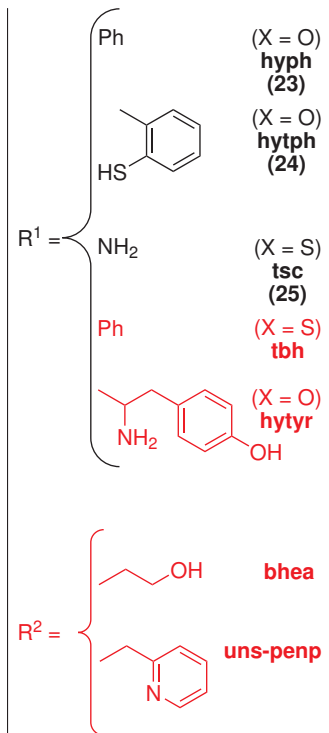
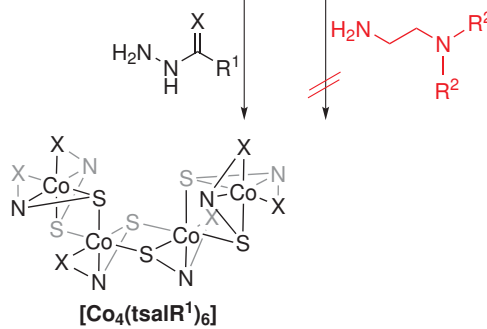
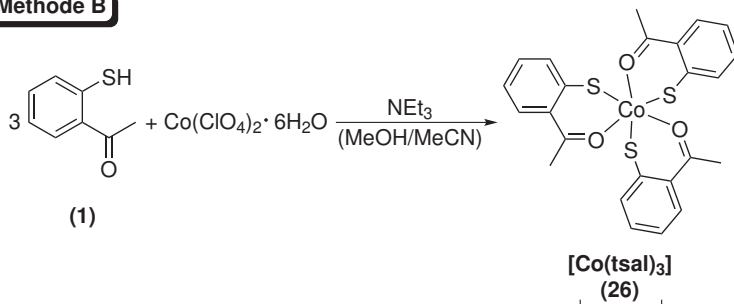
Wie im vorherigen Kapitel der Nickel-Komplexe wurden auch hier zwei verschiedene synthetische Ansätze zur Darstellung der Kobalt-Komplexe angewendet. Beide Synthesemethoden liefern mit den Hydrazid-basierten Schiff'schen Basen erfolgreich mehrkernige Kobalt-Komplexe, die analytisch und strukturell identisch sind, jedoch in unterschiedlicher Reinheit und Ausbeute erhalten werden. Unterschiede zu Nickel ergeben sich dabei weniger in der synthetischen Methodik, sondern eher in den entstehenden Komplexstrukturen und -geometrien sowie der Mehrkernigkeit.

In Abbildung 6.6 ist das Reaktionsschema für beide Synthesevarianten wiedergegeben. So können analog zu den Nickel-Synthesen nach Methode A Kobalt(III)-Komplexe mit Hydrazid-basierten Liganden isoliert werden. Aus dem stöchiometrischen direkten Umsatz eines Kobalt(II)-Salzes mit dem Ligand werden die neutralen vierkernigen Kobalt(III)-Komplexe [Co<sub>4</sub>(tsalhyph)<sub>6</sub>] (**23**), [Co<sub>4</sub>(tsalhytph)<sub>6</sub>] (**24**) und [Co<sub>4</sub>(tsaltsc)<sub>6</sub>] (**25**) erhalten. Die eingesetzten Kobalt(II)-Ionen werden infolge der Ligandkoordination unter Luftsauerstoffeinfluss zu den im Komplex stabile-

## Methode A



## Methode B

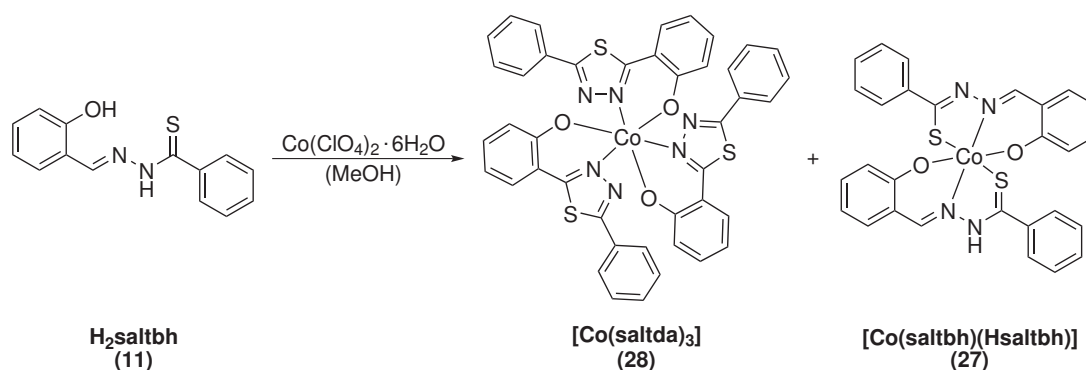


**Abbildung 6.6:** Reaktionsschema der beiden Syntheseverarianten A und B für die vierkernigen Kobalt-Komplexe  $[\text{Co}_4(\text{tsalhyph})_6]$  (23),  $[\text{Co}_4(\text{tsalhytph})_6]$  (24) und  $[\text{Co}_4(\text{tsaltsc})_6]$  (25) sowie für die Synthese des Kobalt-Precursors  $[\text{Co}(\text{tsal})_3]$  (26). Als Base fungiert z. B.  $\text{NEt}_3$ .

ren Kobalt(III)-Zentren oxidiert. Die Zugabe einer Base wirkt positiv auf die Vollständigkeit der Reaktion, ist aber nicht zwingend notwendig. Die Komplexbildung zu derartigen vierkernigen Kobalt-Einheiten mit sechs verbrückenden zweifach deprotonierten Liganden ist besonders bevorzugt und stabil und entsteht auch in ungünstigen Stöchiometrieverhältnissen zwischen Ligand und Metallsalz (wie 1:1 oder 2:1). Die Verwendung zusätzlicher Coliganden zeigt ebenfalls keinen Einfluss auf die koordinative Absättigung am Metallzentrum und die Produktbildung. Mononukleare Kobalt-Komplexe werden in keinem Reaktionsansatz beobachtet. Mit Ausnahme einer pentanuklearen Kobalt-Verbindung mit verknüpften  $\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})$ -Einheiten sowie einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung zu mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen einer Schiff'schen Base mit [NOS] Donorsatz und beteiligter Thiophenolat-Funktion sind strukturell vergleichbare vierkernige Kobalt(III)-Komplexe derart kaum in der Literatur beschrieben.<sup>74,75</sup> Di- und trinukleare Systeme mit Phenolat-Brücken oder  $\text{Co}_2\text{O}_2$ -Einheiten und auch Thiolat-Brücken werden insbesondere für Verbindungen mit Salen-artigen Liganden und deren Derivaten diskutiert.<sup>36,76,77</sup> Somit wird aus diesen Literatur-Ergebnissen und der vorliegenden Arbeit deutlich, dass die Funktionalität eines Thiophenolat-Donors für die Bildung verbrückter Kobalt-Vierkerner entscheidend ist, da mit dem Hydrazid-Ligand  $\text{H}_2\text{saltbh}$  **11** mit Schwefel- und Sauerstoff-invertiertem Donorsatz gegenüber Ligand  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  (**2**) keine derartigen polynuklearen Strukturen beobachtet werden.

Bei der Darstellung des mononuklearen Komplexes  $[\text{Co}(\text{saltbh})(\text{Hsaltbh})]$  (**27**) in Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>42</sup> tritt beim Umsatz von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit zwei Äquivalenten des Liganden **11** in Nebenreaktionen über das Thioiminolat-Tautomer die schon beim Nickel-Komplex **21** beobachtete Thiadiazol-Bildung auf. Unter Basenzugabe wird diese Zersetzungsreaktion des Liganden weiter begünstigt und es kann der mononukleare Kobalt(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{saltda})_3]$  (**28**) mit drei zweizählig-koordinierenden Thiadiazol-Derivaten als Hauptprodukt isoliert und kristallisiert werden (vgl. Abb. 6.7). Die Bildung eines Phenolat-verbrückten vierkernigen Kobalt-Komplexes mit Ligand **11** wird nicht beobachtet.

Im direkten Zusammenhang mit Ligand **11** und anschließenden Komplexbildungsreaktionen sind der Thiadiazol-Ligand **22** und Metallkomplexe von diesem bisher nicht beschrieben. Es finden sich jedoch in der Literatur Beispiele solcher Thiadiazol-Derivate, die entweder reaktionsbedingt entstehen oder direkt als Liganden zum Einsatz kommen und verschiedene Metallzentren, darunter auch Kobalt(III)-Ionen, komplexieren.<sup>78,79</sup> Während einer Komplexierungsreaktion eines Dithiocarbazat-Liganden mit [NOS] Donorsatz und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  beispielsweise erfolgt eine vergleichbare Metall-induzierte Cyclisierung und Bildung eines zweizählig-monoanionischen Liganden mit koordinierender Thiadiazol-Einheit. Es wird ein neutraler Monooxo-Vanadium(V)-Komplex mit einem intakten dreizählig koordinierenden



**Abbildung 6.7:** Reaktionsschema für die Synthese des Kobalt(III)-Komplexes  $[\text{Co}(\text{saltda})_3]$  (28) neben dem Kobalt(III)-Komplex  $[\text{Co}(\text{saltbh})(\text{Hsaltbh})]$  (27).

dianionischen Ligand und einem Thiadiazol-Derivat erhalten. Unter gleichen Reaktionsbedingungen findet dagegen mit  $\text{Co}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  keine Thiadiazol-Bildung statt und es wird erwartungsgemäß ein neutraler Kobalt(III)-Komplex mit zwei intakten dreizähligen Liganden der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{L})(\text{HL})]$  isoliert.<sup>80</sup>

In Analogie zu den Nickel-Komplexen konnten mit den anderen entwickelten Liganden (rot markiert in Abb. 6.6) keine einheitlichen Produkte erhalten und Komplexe kristallisiert werden. Viele Neben- und Zersetzungsreaktionen aufgrund der Redoxunbeständigkeit der Schwefel-reichen Liganden erschweren in den meisten Fällen die Produktbildung und -isolierung.

Auf der Basis der zweiten Synthesevariante (Methode B in Abb. 6.6) können im Vergleich zu Methode A ähnliche Resultate erzielt werden. Der Templat-synthetische Ansatz ausgehend von dem Kobalt(III)-Precursor  $[\text{Co}(\text{tsal})_3]$  (26) mit einer Vorkoordination von *o*-Mercaptoacetophenon-Resten am Kobalt-Zentrum führt auch auf diesem Weg zur Thiolat-Brückenbildung und zur Entstehung mehrkerniger Komplexe.

Die Kobalt-Vorstufe **26** wird aus der Reaktion von  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit der dreifachen molaren Menge an *o*-Mercaptoacetophenon unter Zugabe einer Base dargestellt. Im nächsten Schritt der Synthesemethode B wird **26** mit zwei Äquivalenten der Hydrazid-Komponente bzw. mit einem Äquivalent der Amin-Komponente versetzt. Aus den Reaktionen mit den Hydraziden können so die identischen vierkernigen Kobalt(III)-Komplexe **23**, **24** und **25** hergestellt werden, jedoch in z. T. unreiner Form und in geringerer Ausbeute als mit Methode A.

Für die Synthese von Kobalt-Komplexen mit Schiff'schen Basen der Aminosäurehydrazide und Thiobenzhydrazid sowie der Amine (bhea und uns-penp) bietet Methode B keinen Zugang. Insbesondere beim Umsatz von **26** mit bhea bzw. uns-penp fällt in beiden Amin-Ansätzen ein

analytisch identisches, tiefrotes, mikrokristallines Produkt aus, welches jedoch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Es muss sich um ein Zersetzungsprodukt des Kobalt-Precursors handeln, da aus IR- und NMR-spektroskopischen Daten ausschließlich Strukturelemente des *o*-Mercaptoacetophenons erkannt werden.

Insgesamt erscheint für die Synthese der Kobalt-Komplexe die Methode B gegenüber A weniger gut geeignet. Ursache hierfür sind vermutlich die drei koordinierenden *o*-Mercaptoacetophenon-Liganden im Kobalt(III)-Precursor **26**, die in der Folgereaktion z. T. frei werden und unter Disulfid-Bildung weiterreagieren oder zusätzliche Nebenreaktionen verursachen können.

## 6.2.2 Charakterisierung und Kristallstrukturen

Die bevorzugte Thiolat-Brückenbildung von *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden in Übergangsmetallkomplexen führt analog zu den Nickel-Dimer-Komplexen aus Kapitel 6.1 auch mit Kobalt zu  $M_2S_2^*$ -Kernen und höher nuklearen Einheiten.

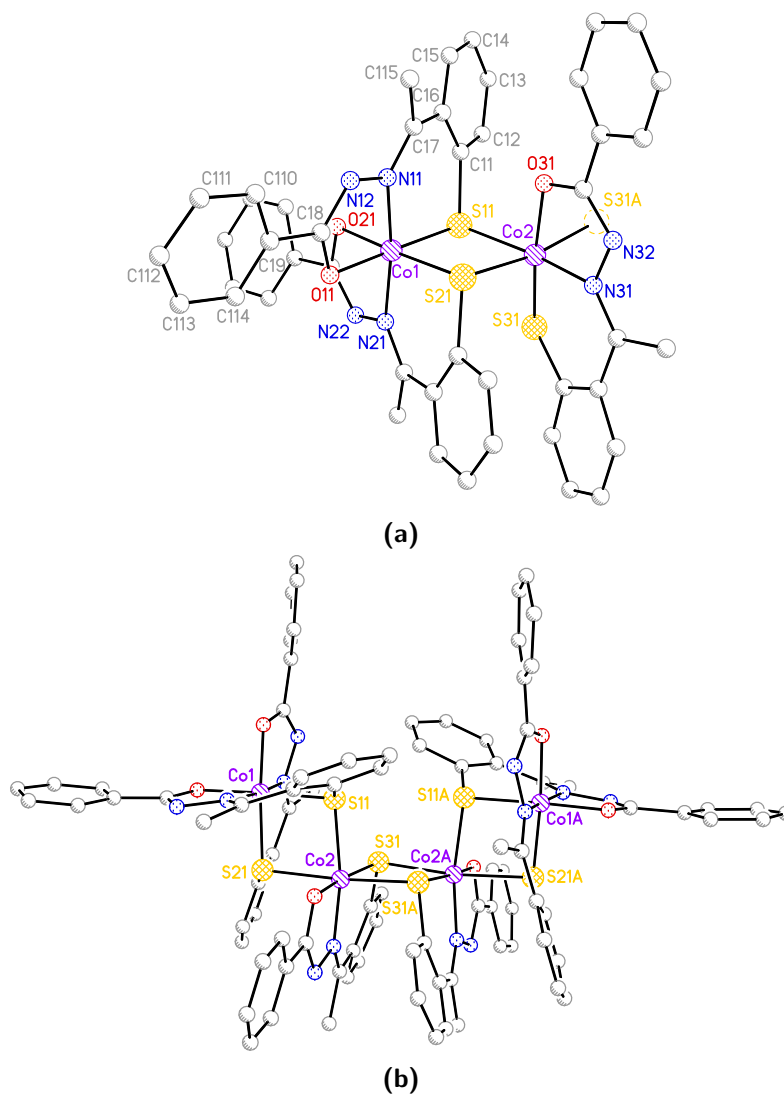
Mit ihren low-spin Kobalt(III)-Zentren in oktaedrischer Koordinationsumgebung sind die Komplexe diamagnetisch und lassen im Fall der löslichen Verbindungen  $[Co_4(tsallyph)_6]$  (**23**) und  $[Co_4(tsaltsc)_6]$  (**25**) NMR-spektroskopische Untersuchungen zu. Dabei ist im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Komplexe das Auftreten von drei Sätzen an Ligand-Resonanzsignalen auffällig, wobei jeweils das Resonanzsignal des Amid-Protons infolge der Liganddeprotonierung und Komplexierung fehlt und die Resonanzen der anderen Protonen gegenüber dem Ligandspektrum verschoben sind. Auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum werden drei Sätze von Ligand-Resonanzsignalen beobachtet. Diese Ergebnisse deuten bereits auf eine mehrkernige Struktur mit drei chemisch verschiedenen, zweifach deprotonierten Ligandtypen.

Kristallstrukturanalysen konnten allerdings nur an Komplex **23** durchgeführt werden, der hier beispielhaft für die Kobalt(III)-Komplexe der Hydrazid-Liganden diskutiert wird. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  in Form von zwei kristallographisch unabhängigen enantiomeren Zweikern-Molekülen, die sich mit dem nächsten Symmetrieäquivalent zu zwei enantiomeren vierkernigen Kobalt-Komplexen aufbauen. Daneben existiert noch ein weiteres diastereomeres Enantiomerenpaar vierkerniger Kobalt-Komplexe. Die Kristalle enthalten weiterhin co-kristallisierte  $H_2O$ -, MeOH-, EtOH- und  $CHCl_3$ -Lösungsmittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit. In Abbildung 6.8 ist die Molekülstruktur eines der beiden Enantiomere einer asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind für beide Komplex-Enantiomere in Tabelle 6.2 gegenübergestellt. Der vierkernige Komplex **23** besteht aus einer viergliedrigen Kette Kanten-verknüpfter Oktaeder, welche jeweils

---

\*M = Übergangsmetall





**Abbildung 6.8:** (a) Molekülstruktur eines von zwei enantiomer auftretenden zweikernigen Kobalt-Komplex-Fragmenten in der asymmetrischen Einheit des Neutralkomplexes  $[\text{Co}_4(\text{tsalhyph})_6]$  (**23**). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. (b) Molekülstruktur eines der beiden vierkernigen Komplex-Enantiomere in der Kristallstruktur von **23**.

über zwei verbrückende Schwefelatome von zwei Ligandmolekülen verbunden sind. Die Koordinationsumgebung der beiden äußeren Oktaeder wird von Stickstoff- und Sauerstoff-Donoren zweier meridional gebundenen Liganden vervollständigt, während beide Kobalt-Zentren der verbrückenden Oktaeder jeweils von nur einem meridionalen Ligand koordiniert sind. Aus den sechs zweifach deprotonierten Liganden und allen Kobalt-Zentren in der Oxidationsstufe +3 ergibt sich für den vierkernigen Komplex insgesamt eine neutrale Ladung. Die durchschnittlichen Co–S-, Co–O- und Co–N-Bindungslängen (224, 192, und 192 pm) sind in Übereinstimmung mit anderen vergleichbaren Kobalt(III)-Komplexen (siehe Tab. 6.2).<sup>75,81</sup> Unter den Co–S-Abständen sind die Thiolat-Brücken zur nächsten Ligand-Metall-Einheit jeweils die längsten. Die Bindungslängen Ni1–Ni2, Ci7–Ni1, Ci8–Ni2 und Ci8–Oi1 (*i* = Ligandmolekülnummer) der koordinierenden Liganden sind konsistent mit der Iminolat-Form der Amid-Einheit. Jeder der drei Co<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Kerne ist annähernd planar und beide äußeren Einheiten bilden einen Dieder-Winkel von 86.8° bzw. 93.2° zum zentralen Co<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Element. Die Co···Co Abstände sind mit ca. 335 pm wesentlich länger als die S···S Abstände mit etwa 297 pm und es kommt zu keiner Metall-Metall-Bindung.<sup>75</sup>

Der infolge der Zersetzung von Ligand **11** isolierte mononukleare Kobalt(III)-Komplex [Co(saltda)<sub>3</sub>] kristallisiert racemisch zusammen mit z. T. fehlgeordneten H<sub>2</sub>O-Molekülen in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ . In der asymmetrischen Einheit der Struktur befindet sich ein Drittel des Kobalt-Zentrums und ein koordinierendes Ligandmolekül saltda<sup>−</sup> (**22**<sup>−</sup>) als Grundfragment. Die Molekülstruktur und koordinative Absättigung am Metallzentrum von **28** wird mit weiteren Symmetrieoperationen von zwei weiteren Thiadiazol-Derivaten komplettiert (siehe Abb. 6.9). Die Liganden koordinieren in anionischer Form zweizählig über den Phenolat-Donor des Salicylaldehyd-Restes und einen Stickstoff-Donor der Thiadiazol-Einheit am Kobalt(III)-Zentrum. Es bilden sich dabei ausschließlich sechsgliedrige Chelatringe mit einem Bindungswinkel von 94° am Kobalt-Zentrum. Das Kobalt(III)-Ion ist demzufolge in einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie von einem [N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>] Donorsatz umgeben. Die Kobalt-Donor-Abstände liegen mit etwa 189 pm (Co–O1) und 192 pm (Co–N1) im üblichen Bereich vergleichbarer Kobalt(III)-Komplexe Schiff'scher Basen (siehe Tab. 6.3).<sup>76,80</sup> Im Thiadiazol-Fragment der Liganden sind die Bindungslängen C7–S1 und C8–S1 mit etwa 172 bzw. 173 pm annähernd identisch und liegen mit einem Bindungswinkel von ca. 88° am Schwefelatome (C7–S1–C8) im erwarteten Bereich regulärer 5-Ring-Heterocyclen.

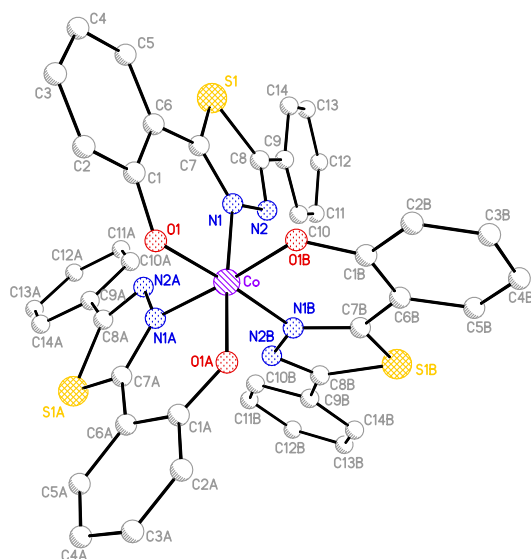
Kristalle des Kobalt-Precursors [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**) konnten aus einer Aceton-Lösung erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden. Komplex **26** kristallisiert in der mono-

**Tabelle 6.2:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) des Komplexes  $[\text{Co}_4(\text{tsalhyph})_6]$  (**23**).

$i^*$	Enantiomer 1			Enantiomer 2			
	1	2	3	$i^*$	4	5	6
Co1-S <i>i</i> 1	221.2(2)	218.6(2)		Co3-S <i>i</i> 1	220.6(2)	218.7(2)	
Co1-O <i>i</i> 1	192.4(6)	191.9(5)		Co3-O <i>i</i> 1	194.2(6)	191.4(6)	
Co1-N <i>i</i> 1	192.5(7)	191.9(7)		Co3-N <i>i</i> 1	192.4(7)	190.6(7)	
Co2-S <i>i</i> 1	226.9(2)	229.7(2)	219.5(2)	Co4-S <i>i</i> 1	225.8(2)	228.4(2)	218.5(2)
Co2-O <i>i</i> 1			191.1(6)	Co4-O <i>i</i> 1			192.6(6)
Co2-N <i>i</i> 1			192.5(7)	Co4-N <i>i</i> 1			192.2(7)
Co2-S <i>i</i> 1A <sup>‡</sup>			231.1(2)	Co4-S <i>i</i> 1A <sup>‡</sup>			231.9(2)
C <i>i</i> 1-S <i>i</i> 1	177.2(8)	175.7(8)	175.1(8)	C <i>i</i> 1-S <i>i</i> 1	177.2(8)	175.0(9)	175.6(8)
C <i>i</i> 8-O <i>i</i> 1	128.1(11)	128.9(10)	128.4(10)	C <i>i</i> 8-O <i>i</i> 1	130.4(10)	131.0(9)	129.6(10)
C <i>i</i> 7-N <i>i</i> 1	131.1(11)	129.8(10)	131.0(11)	C <i>i</i> 7-N <i>i</i> 1	128.2(11)	131.2(11)	130.5(10)
N <i>i</i> 1-N <i>i</i> 2	139.3(10)	140.0(9)	141.0(10)	N <i>i</i> 1-N <i>i</i> 2	140.9(10)	142.2(9)	141.6(9)
C <i>i</i> 8-N <i>i</i> 2	131.2(12)	132.6(11)	131.6(11)	C <i>i</i> 8-N <i>i</i> 2	131.8(12)	129.6(10)	132.5(11)
O <i>i</i> 1-Co1-S <i>i</i> 1	178.10(18)	175.51(18)		O <i>i</i> 1-Co3-S <i>i</i> 1	176.54(17)	174.93(19)	
O <i>i</i> 1-Co2-S <i>i</i> 1			171.45(18)	O <i>i</i> 1-Co4-S <i>i</i> 1			172.08(19)
Co1-S <i>i</i> 1-Co2	96.52(8)	96.45(9)		Co3-S <i>i</i> 1-Co4	96.56(9)	96.36(9)	
Co2-S <i>i</i> 1-Co2A <sup>‡</sup>			97.35(8)	Co4-S <i>i</i> 1-Co4A <sup>‡</sup>			96.77(9)

\* $i$  = Ligandmolekülnummer (1, 2, 3, 4, 5 oder 6)

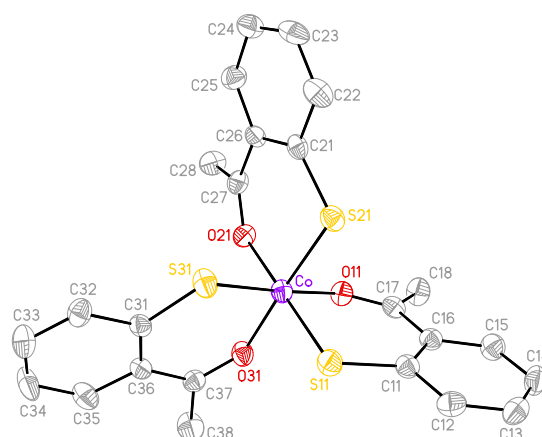
‡A = symmetrieäquivalentes Atom (Thiolatbrücke zum 2. zweikernigen Komplex-Fragment)



**Abbildung 6.9:** Molekülstruktur des Neutralkomplexes  $[\text{Co}(\text{saltda})_3]$  (**28**). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 6.3:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) des mononuklearen Kobalt-Komplexes  $[\text{Co}(\text{saltda})_3]$  (**28**).

Co–O1	188.6(2)
Co–N1	191.7(3)
C1–O1	131.2(4)
C7–S1	172.3(3)
C8–S1	173.1(4)
C7–N1	132.3(4)
N1–N2	136.9(4)
C8–N2	130.1(4)
O1–Co–N1	93.92(10)
C7–S1–C8	88.30(15)
N1–C7–S1	111.4(2)
N2–C8–S1	113.8(2)



**Abbildung 6.10:** Molekülstruktur des Neutralkomplexes  $[\text{Co}(\text{tsal})_3]$  (**26**). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [pm] and Winkel  $[\text{^\circ}]$ : Co–S11 218.81(9), Co–S21 218.86(10), Co–S31 218.67(9), Co–O11 195.6(2), Co–O21 195.3(2), Co–O31 195.8(2); S11–Co–O11 93.76(7), S21–Co–O21 94.82(7), S31–Co–O31 94.61(7).

klinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Wie in Abbildung 6.10 gezeigt ist, koordinieren drei Moleküle *o*-Mercaptoacetophenon am Kobalt(III)-Zentrum in oktaedrischer Umgebung, wobei jeweils das Thiophenolat-Schwefelatom und das Carbonyl-Sauerstoffatom als Liganddonorstellen fungieren.

In Komplexierungsversuchen mit Kobalt wird mit verschiedenen [NOS] und [NS<sub>2</sub>] Donorsätzen der Hydrazid-Liganden und verschiedenen Syntheseverarianten stets das gleiche grundlegende Strukturmotiv eines vierkernigen Thiophenolat-verbrückten Kobalt-Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{Co}_4\text{L}_6]$  beobachtet. Angesichts mononuklearer Kobalt(III)-Strukturmodelle für Nitrilhydratasen in der Literatur sind diese vierkernigen Komplexe weniger in struktureller Hinsicht als potentielle Modellsysteme zu betrachten. Unter Spaltung der Thiolat-Brücken könnten sie jedoch funktionelle Nitrilhydratase-Eigenschaften in katalytischen Reaktionen mit Nitrilen zeigen, was im Folgenden im Kapitel 6.5 nochmals ausführlicher thematisiert wird. Einkernige Kobalt(III)-Komplexe entstehen in den hier vorgestellten Synthesen ausschließlich mit zweizähligen, z. T. durch Zersetzungsprozesse generierten Liganden oder mit Ligandvorstufen.

### 6.3 Eisen-Komplexe

In einer abschließenden Untersuchungsreihe wurden in dieser Arbeit Komplexierungsversuche der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Ligandsysteme mit Eisen-Ionen unternommen. Dabei steht wiederum die Synthese und Charakterisierung neuer Schwefel-haltiger Eisen-Komplexe u.

a. auch als potentielle Nitrilhydratase-Modelle sowie das Reaktionsverhalten zwischen Metallion und Ligandsystem insgesamt im Mittelpunkt. Zum Vergleich mit den Ergebnissen für Nickel- und Kobalt-Komplexe werden analoge Synthesevarianten und Reaktivitätsunterschiede diskutiert.

### 6.3.1 Syntheseveruche

Die Problematik der z. T. schwierigen Komplexbildung mit *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden wird ähnlich den Ergebnissen zu Molybdän- und Vanadium-Komplexen beim Umsatz mit Eisen-Salzen besonders ersichtlich. In Reaktionen mit verschiedenartigen Eisen(II/III)-Vorstufen treten mit den Schwefel-haltigen Liganden eine Reihe von Nebenprodukten und Reaktionsgemischen auf, wobei stabile einheitliche Eisen(III)-Komplexe der beschriebenen Liganden in keinem Versuchsansatz isoliert werden konnten.

Die Ergebnisse der Syntheseveruche mit Eisen(II/III)-chlorid, -perchlorat, -acetat oder -acetylacetonat unter verschiedenen Reaktionsbedingungen deuten auf eine ungenügende Stabilität von Eisen(III)-Komplexen mit den verwendeten Thiophenolat-Liganden. Dabei könnten der harte Säurecharakter des Eisen(III)-Ions gegenüber dem weichen basischen Thiophenolat-Donor der Liganden und/oder das Größenverhältnis zwischen Metallion und Ligandtasche Ursachen der Komplexinstabilität sein. In Reaktionsansätzen des Liganden  $H_2$ tsalhyph (**2**) mit  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  in methanolischer Lösung unter Basenzugabe wurde im Massenspektrum u. a. der Molpeak eines Eisen(III)-Komplexes der Zusammensetzung  $[FeL_2]^-$  beobachtet. Dieser scheint jedoch nur in Spuren vorzuliegen und ist nicht isolierbar. Darüber hinaus ist auch die Bildung schwer löslicher komplexer Hydroxo-Eisen-Verbindungen als bevorzugte Nebenreaktion während der Komplexbildungen nicht zu vernachlässigen. In diesem Zusammenhang wurde jedoch auch in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln ohne zusätzliche Base, womit eine Bildung derartiger Hydroxide unterbleiben sollte, kein Umsatz und keine Komplexbildung beobachtet. Die Zugabe an Coliganden wie z. B. 2,2'-Bipyridin zur koordinativen Absättigung am Metallzentrum neben einem Ligandmolekül führte in den meisten Fällen zur Auskristallisation des Eisen-Coligand-Komplexes. Ausgehend vom Eisen(III)-Precursor  $[Fe(bipy)Cl_3(DMSO)]$  wird ebenfalls kein Ligandenaustausch am Metallzentrum mit den *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden beobachtet, sondern ausschließlich reduktive Zersetzungsreaktionen des Edukts zum gemischt-valenten Eisen-Komplex  $[Fe(bipy)_3][Fe_2OCl_6]$  festgestellt.

Zu Vergleichszwecken wurden mit dem Hydrazid-Ligand  $H_2$ saltbh (**11**) mit Schwefel- und Sauerstoff-invertiertem Donorsatz gegenüber dem Ligand **2** analoge Komplexbildungsreaktionen

durchgeführt. Mit diesem Ligand ohne Thiophenolat-Funktion ist ein Eisen(II)-Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Fe}(\text{saltbh})_2]^{2-}$  (**29**) beschrieben, der ausgehend von Eisen(III)-Salzen und trotz aerober Bedingungen entsteht.<sup>43</sup> Die Synthese wird in Anlehnung an die Literaturvorschrift mit  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und einer zusätzlichen Base durchgeführt und liefert neben dem dort beschriebenen Produkt den Eisen(III)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{saltda})_3]$  (**30**). Wie es bereits bei den Reaktionen von **11** mit Nickel- und Kobalt-Salzen beobachtet und diskutiert wurde, findet unter vergleichbaren Bedingungen auch mit Eisen-Salzen die Zersetzung des Liganden **11** zum Thiadiazol-Derivat **22** mit einhergehender Komplexierung statt. Das Eisen-Zentrum in Komplex **30** ist in Übereinstimmung mit  $[\text{Co}(\text{saltda})_3]$  von drei zweizählig-koordinierenden monoanionischen Thiadiazol-Derivaten umgeben.

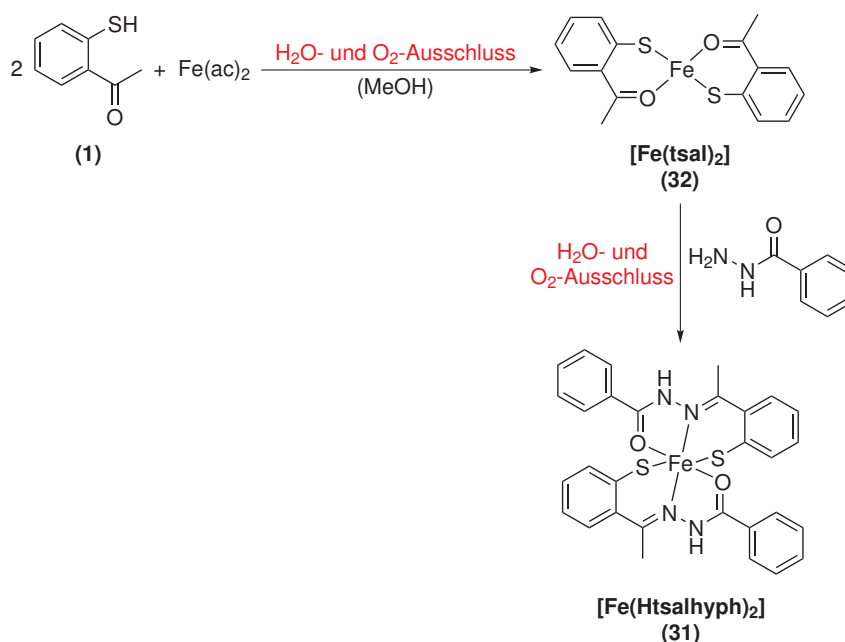
Ein vielversprechender Zugang zu Eisen(II)-Komplexen der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden wird mittels der Synthesevariante B möglich, die bereits zur Darstellung von Nickel- und Kobalt-Komplexen etabliert wurde (siehe Seite 42 und 51). Nachfolgend wird dieser Reaktionsweg für die Darstellung von  $[\text{Fe}(\text{Htsalhyph})_2]$  (**31**) erläutert.

### 6.3.2 Eisen(II)-Komplex von $\text{H}_2\text{tsalhyph}$

Im Unterschied zu den Synthesen von Nickel- und Kobalt-Komplexen gelang die Isolierung von Eisen(II)-Komplexen ausschließlich über einen Templat-synthetischen Ansatz ausgehend von  $[\text{Fe}(\text{tsal})_2]$  (**32**) (vgl. Abb. 6.11). Ein direkter Umsatz zwischen Ligand und Eisen-Salz resultiert in zahlreichen Nebenreaktionen.

Der Eisen(II)-Precursor **32** dieser Synthesevariante, der bereits eine Vorkoordination durch Ligandfragmente erkennen lässt, wird aus  $\text{Fe}(\text{ac})_2$  und der doppelten molaren Menge an *o*-Mercaptoacetophenon unter Inertbedingungen dargestellt. Im nächsten Syntheseschritt findet durch Umsatz von **32** mit zwei Äquivalenten Benzhydrazid die Kondensation der Ligandfragmente zu den Schiff'schen Basen statt, wobei wiederum besonders auf Sauerstoffausschluss zu achten ist. Der mononukleare neutrale Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{Htsalhyph})_2]$  (**31**) kristallisiert nach einigen Tagen aus der Reaktionslösung in Form von dunkelbraunen dünnen Plättchen, die jedoch für röntgenkristallographische Untersuchungen nicht geeignet sind.

Die Ausbildung der in Abbildung 6.11 dargestellten Komplexstruktur wird von IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Analysen gestützt. Im Gegensatz zum Ligand  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  **2** kann im IR-Spektrum von **31** die charakteristische C=O-Valenzschwingungsbande (um  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) infolge der Koordination über den Carbonyl-Sauerstoff-Donor nicht beobachtet werden. Die N-H-Valenzschwingung (um etwa  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) ist von einer breiten O-H-



**Abbildung 6.11:** Reaktionsschema für die Synthese des mononuklearen Eisen(II)-Komplexes  $[\text{Fe}(\text{Htsalhyph})_2]$  (**31**) aus dem Eisen(II)-Precursor  $[\text{Fe}(\text{tsal})_2]$  (**32**).

Schwingungsbande von Wasser überlagert, sodass eine eindeutige Zuordnung der protonierten bzw. deprotonierten Funktion im Ligand nicht möglich ist. Am wahrscheinlichsten ist aber die abgebildete Protonierung der Amid-Funktion und Deprotonierung der Thiophenolat-Gruppe aufgrund ihres stärker sauren Charakters. Im Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ) ist der Molpeak für **31** zu finden. Im neutralen Eisen(II)-Komplex koordinieren folglich zwei einfach deprotonierte Ligandmoleküle im üblichen Bindungsmodus dreizählig über einen sechs- und fünfgliedrigen Chelatrings am Metallzentrum.

Der auffälligste Unterschied zu vergleichbaren Nickel- und Kobalt-Komplexen ist somit die Entstehung mononuklearer Eisen(II)-Komplexe mit  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  ohne jegliche Thiolat-Brückenbildung und Ausbildung höher nuklearer Einheiten.

In fester kristalliner Form ist Komplex **31** relativ stabil und oxidationsunempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Die Instabilität bzw. oben ausgeschlossene Isolierbarkeit von Eisen(III)-Komplexen mit den vorgestellten Ligandsystemen wird dagegen auch am Verhalten von **31** in Lösung unter Luftsauerstoffeinfluss deutlich. So konnten beim Versuch der Luftoxidation von **31** in einem  $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ -Lösungsmittelgemisch unter Zugabe von  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Unterstützung der Kristallisation nur Zersetzungsreaktionen beobachtet und kein Eisen-Komplex



isoliert werden. Ein Zugang zu entsprechenden Eisen(III)-Komplexen ist somit auch über diesen indirekten Reaktionsweg nicht möglich. Ausstehend und perspektivisch bleibt an dieser Stelle die Synthese und Charakterisierung weiterer Eisen(II)-Komplexe der verbleibenden *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Ligandsysteme nach der hier beschriebenen Variante.

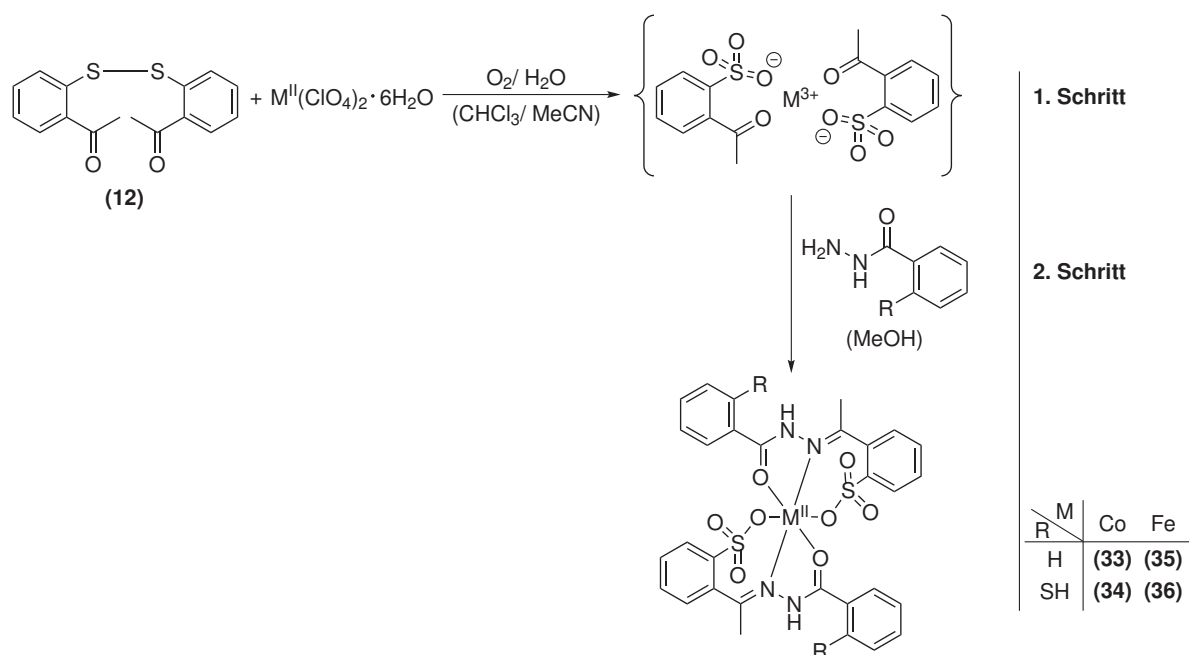
## 6.4 Sulfonat-Komplexe von Kobalt(II) und Eisen(II)

Die vielfältige chemische Reaktivität und Redoxaktivität der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden wird besonders an der im folgenden Kapitel diskutierten neuen Syntheseroute zu Sulfonat-Komplexen zweiwertiger Übergangsmetalle deutlich. Diese Reaktion mit Templat-ähnlichem Ansatz ausgehend von einem Disulfid-Ligandfragment und zweiwertigen Metallsalzen ist derartig noch nicht in der Literatur beschrieben und konnte weitgehend mechanistisch aufgeklärt werden. Darüber hinaus könnte sie im Kontext der Nitrilhydratasen interessante Aspekte zur Aufklärung der katalytischen Aktivität und Weiterentwicklung von Modellsystemen bieten.

### 6.4.1 Synthesestrategie und Charakterisierung

Die Synthesen der Sulfonat-Komplexe  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**33**),  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhytph})_2]$  (**34**),  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**35**) und  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhytph})_2]$  (**36**) finden reproduzierbar unter einheitlichen, jedoch streng definierten Reaktionsbedingungen statt (vgl. Abb. 6.12). Für den Verlauf dieser zweistufigen Templat-Synthese spielt die Kopplung von Redox- und Komplexbildungsgleichgewichten eine wichtige Rolle und wird entscheidend vom jeweiligen Lösungsmittel-Gemisch sowie der Anwesenheit von Wasser und Luftsauerstoff beeinflusst.

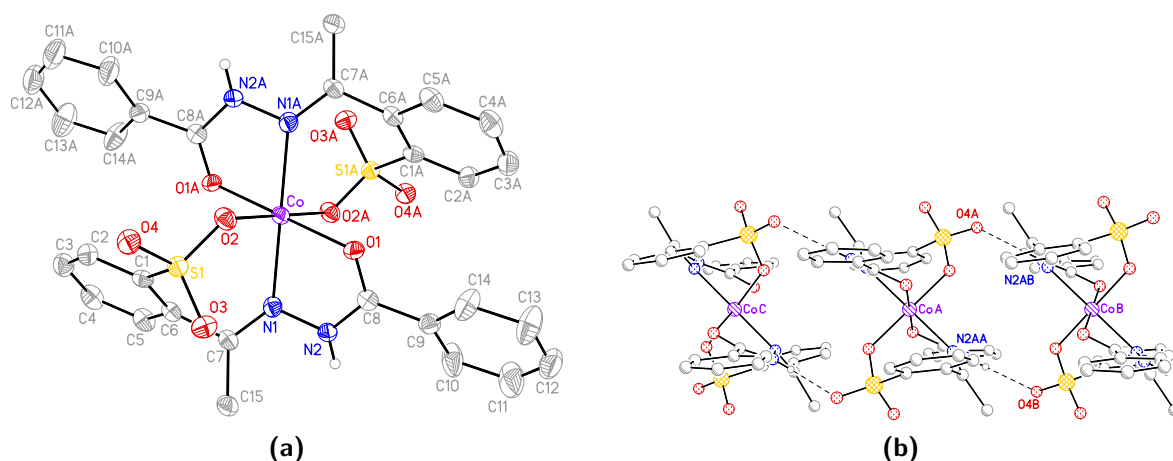
Der Umsatz des Disulfids **12** mit dem Kobalt(II)- bzw. Eisen(II)-Salz in MeCN/CHCl<sub>3</sub>-Lösung im ersten Reaktionsschritt wird von einer signifikanten Farbänderung der Reaktionslösung von rosa nach türkisgrün im Fall der Kobalt-Ansätze und für die Eisen-Ansätze von gelb nach dunkelgrünbraun begleitet. Dass diese Farbänderung während der Reaktion nicht auf bloße Umlagerungen und Änderung des Spinzustands bzw. des Ligandenfelds am Metall(II)-Zentrum des Edukts sondern auf eine tatsächliche Änderung der Oxidationsstufe zurückzuführen ist, wird im nächsten Abschnitt eingehend erläutert. Das Zwischenprodukt der ersten Stufe konnte nicht isoliert und eindeutig charakterisiert werden. Allerdings sprechen Raman-, IR- und MS-Analysen für die in Abbildung 6.12 postulierte Zusammensetzung, in der zwei monomere Sulfonat-Fragmente des Edukts **12** an einem Metall(III)-Zentrum koordinieren. Im zweiten Schritt erfolgt mit Zugabe einer methanolischen Lösung von Benzhydrazid bzw. *o*-Mercaptobenzhydrazid ein Oxidationsstufenwechsel am Metallzentrum zurück zum Kobalt(II)-



**Abbildung 6.12:** Reaktionsschema für die Synthese der Sulfonat-Komplexe  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**33**),  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhytph})_2]$  (**34**),  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**35**) und  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhytph})_2]$  (**36**).

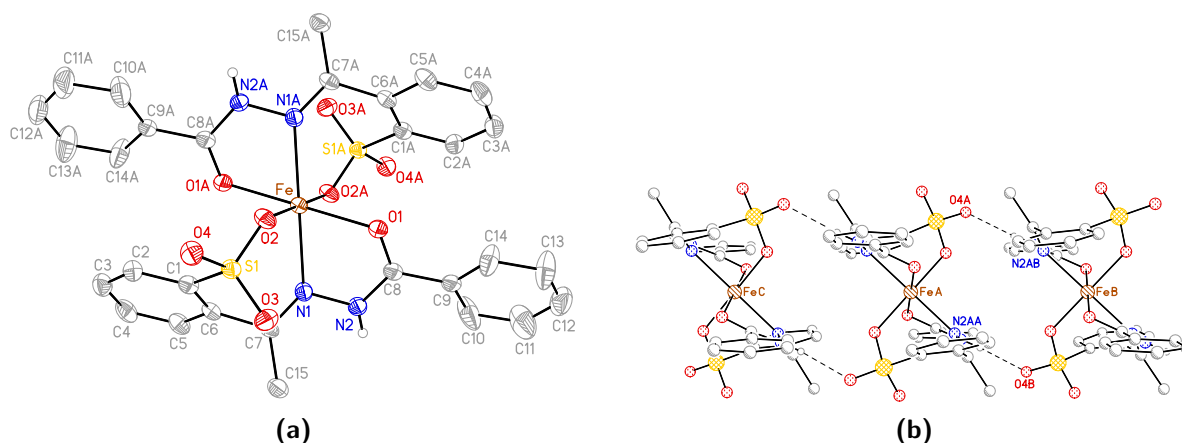
bzw. Eisen(II)-Ion unter gleichzeitiger Kondensation der Ligandfragmente zu den Schiff'schen Basen und Komplexbildung. Der Reaktionsverlauf ist wiederum an einer Farbänderung der Lösung nach orangerot (Kobalt-Ansätze) bzw. rotbraun (Eisen-Ansätze) erkennbar. Die Produkte kristallisieren über Nacht aus der Reaktionslösung und lassen sich im Fall von **33** und **35** röntgenkristallographisch analysieren. Die Verbindungen **34** und **36** fallen nur in mikrokristalliner Form an und sind deswegen nicht mittels Kristallstrukturanalyse bestimmbar.

Beide Komplexe **33** und **35** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils eine halbe Formeleinheit des neutralen Komplexmoleküls sowie zwei Wassermoleküle, wovon eines auf zwei Positionen fehlgeordnet ist. Die Strukturen des Kobalt- und Eisen-Sulfonat-Komplexes sind in den Abbildungen 6.13 und 6.14 dargestellt. Zwei der oxidativ entstandenen Sulfonat-Ligandmoleküle koordinieren facial oktaedrisch in monoanionischer Form am Metall(II)-Zentrum. Neben dem Sauerstoff- und Stickstoffatom der Carbonyl- bzw. Iminfunktion in äquatorialer bzw. axialer Position fungiert anstelle eines Schwefelatoms ein zusätzliches Sauerstoffatom der Sulfonat-Gruppe als zweite äquatoriale Donorstelle dieses dreizähligen Chelatliganden (siehe Metall-Donor-Abstände in Tab. 6.4). Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel zwischen beiden Metallkomplexen bestätigt die insgesamt gute Übereinstimmung beider Strukturen, wobei im Fall der Eisen-Verbindung die



**Abbildung 6.13:** (a) Molekülstruktur des centrosymmetrischen Neutralkomplexes  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3\text{tsalhyph}})_2]$  (**33**). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (b) Eindimensionale kettenförmige Verknüpfung benachbarter Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **33**. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Wasserstoffbrückenbindungen.

Abstände der äquatorialen Donoren (O1 und O2) zum Metallzentrum untereinander stärker abweichen und eine unregelmäßigere oktaedrische Koordinationsumgebung gegenüber dem Kobalt-Komplex bedingen (vgl. Tab. 6.4). In Bezug auf andere Sulfonat-Komplexe liegen die Bindungslängen und -winkel insbesondere der koordinierenden  $\text{SO}_3$ -Gruppe im erwarteten Bereich.<sup>37,82–86</sup> Der M–O2-Abstand befindet sich dabei für den Kobalt-Komplex im unteren Bereich der in der Literatur beschriebenen Atomabstände zwischen Kobalt-Zentrum und Sulfonat-Gruppe, während er für den Eisen-Komplex an der oberen Grenze bekannter Eisen-Sulfonat-Komplexe einzuordnen ist. Im Vergleich mit dem analogen unsulfonierten Ligand **2** entsteht hier im Zuge der Komplexbildung ein ungünstigerer siebengliedriger Chelatring zwischen Sulfonat-Fragment und Kobalt- bzw. Eisen-Ion, was aufgrund der geringen Flexibilität des Sulfonat-Liganden einen wesentlich kleineren Bindungswinkel der  $\text{SO}_3$ -Gruppe am Metall-Zentrum (M–O2–S1) gegenüber Literaturangaben hervorruft. Die Mehrzahl der Literatur-bekannteren Sulfonat-Liganden koordinieren dagegen einzähnig am Metallion (ohne weitere Donoratome im Ligandmolekül). Die Protonierung des Amid-Stickstoffatoms und der monoanionische Charakter des Liganden wird am verlängerten C8–N2-Abstand (durch Verlust des Doppelbindungscharakters) sowie am verkürzten C8–O1-Abstand mit einhergehender Verlängerung der Donor-Metall-Abstände M–O1 und M–N1 gegenüber Komplexen mit vergleichbarem zweifach deprotonierten Ligandmolekül (vgl. Kobalt-Komplex **23** unter 6.2.3) deutlich. Zwischen dem Sulfonat-Sauerstoffatom O4 und dem protonierten Stickstoffatom N2



**Abbildung 6.14:** (a) Molekülstruktur des centrosymmetrischen Neutralkomplexes  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3\text{tsalhyph}})_2]$  (**35**). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. (b) Eindimensionale kettenförmige Verknüpfung benachbarter Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **35**. Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Wasserstoffbrückenbindungen.

**Tabelle 6.4:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) der Sulfonat-Komplexe  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3\text{tsalhyph}})_2]$  (**33**) und  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3\text{tsalhyph}})_2]$  (**35**).

	<b>33</b>	<b>35</b>
M–O1	207.6(2)	212.9(2)
M–O2	207.8(2)	208.6(2)
M–N1	213.8(3)	219.6(3)
S1–O2	147.8(2)	148.3(2)
S1–O3	144.4(2)	144.2(2)
S1–O4	145.1(2)	145.2(2)
C1–S1	178.0(3)	178.1(3)
C8–O1	124.9(4)	125.2(4)
C7–N1	128.2(4)	127.9(4)
N1–N2	139.9(4)	140.5(4)
C8–N2	134.4(4)	133.9(4)
O1–M–O2	91.79(9)	90.99(9)
O1–M–N1	75.80(9)	73.98(8)
O2–M–N1	90.49(9)	89.57(9)
M–O2–S1	127.64(13)	128.21(13)

der Amidfunktion benachbarter Komplexmoleküle werden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (N2···O4 296 pm für **33** und **35**) beobachtet, die in der supramolekularen Struktur von **33** und **35** zu kettenförmigen Verknüpfungen der Moleküle führen (Abb. 6.13b und 6.14b).

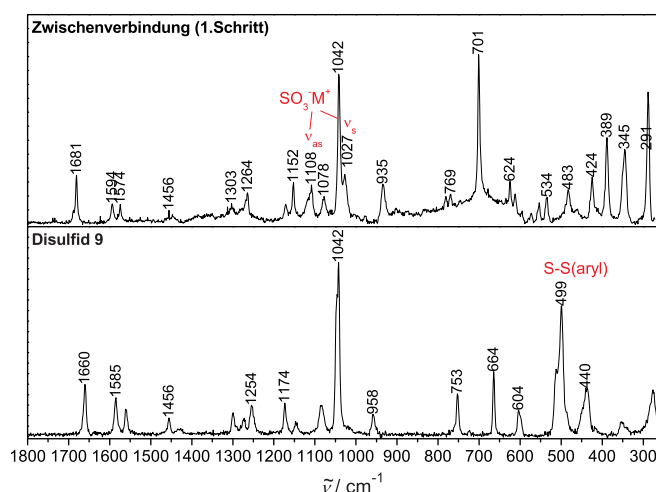
### 6.4.2 Mechanistische Betrachtungen

Der beschriebene Reaktionsverlauf zu den Sulfonat-Komplexen mit Kobalt- und Eisen-Zentralion birgt im Hinblick auf Struktur und Reaktivität des aktiven Zentrums der Nitrilhydratasen (NHasen) und der (entscheidenden) posttranslatorischen Modifikation zweier Thiolat-Donoren der Cysteinreste zum Sulfenat (Cys-S=O) bzw. Sulfinat (Cys-S=O)<sub>2</sub> interessante Ansätze. Oxygenierungen an Thiolatliganden ziehen Elektronendichte vom Metallion ab und verstärken dadurch dessen Lewis-Säure-Charakter. Grundsätzlich sind dabei Kobalt-Thiolate leichter zu oxidieren als ihre analogen Eisen-Verbindungen. In der Literatur sind einige Beispiele für Schwefel-Oxidationen an Metall-Thiolat-Komplexen im Zusammenhang mit NHase-Modellsystemen beschrieben und führen im Allgemeinen direkt zu den stabileren zweifach oxygenierten Sulfinaten.<sup>31,87</sup> Darunter fallen allerdings sehr wenige Oxygenierungsreaktionen mittels (Luft-)Sauerstoff, während in der Mehrzahl der Fälle stärkere Oxidationsmittel wie Epoxide oder Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommen. Insbesondere ist hier CHOTTARD's O-gebundener Sulfinat-Komplex [Fe<sup>III</sup>(L-SO<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> zu nennen, der durch Luftoxidation des zunächst am Eisen-Zentrum koordinierten Thiolat-Liganden entsteht.<sup>88</sup> Dieses Beispiel eines fünffach koordinierten Eisen-Komplexes demonstriert darüber hinaus die thermodynamisch bevorzugte Stabilität eines O-gebundenen Sulfinats gegenüber dem S-gebundenen Isomer für koordinativ ungesättigte Eisen- und Kobalt-Komplexe. Neben kaum dokumentierten Sulfenat-Modellkomplexen<sup>35,89,90</sup> ist in diesem Zusammenhang bisher ausschließlich ein Kobalt-Sulfonat-Komplex mit vergleichbarem Syntheseweg beschrieben. In dieser Verbindung ist das Kobalt(III)-Zentrum von einer S-gebundenen Sulfinat-Gruppe und einer O-gebundenen Sulfonat-Gruppe umgeben, die beide aus einer Thiolat-Oxidation mit Wasserstoffperoxid hervorgehen.<sup>37</sup>

Koordinativ gebundene Sulfonate sind für eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen keine Seltenheit. Im Fall von Eisen (und auch Kobalt) existieren jedoch nur einige strukturell charakterisierte Beispiele mit aromatischen Sulfonaten, überwiegend mit einfacheren einzähnigen Ligandsystemen (siehe Abschnitt 6.4.1). Des Weiteren verlaufen die meisten Reaktionen zu derartigen Sulfonat-Komplexen im Unterschied zur hier vorgestellten (oxidativen) Templat-Synthese entweder mit direktem Einsatz des Sulfonats als Ligand oder über Oxidationen des isolierten Metall-gebundenen Thiolats. Eine unerwünschte Kehrseite bei einem Großteil dieser Oxidationen, speziell an Eisen-Thiolat-Komplexen mittels (molekularem) Sauerstoff,

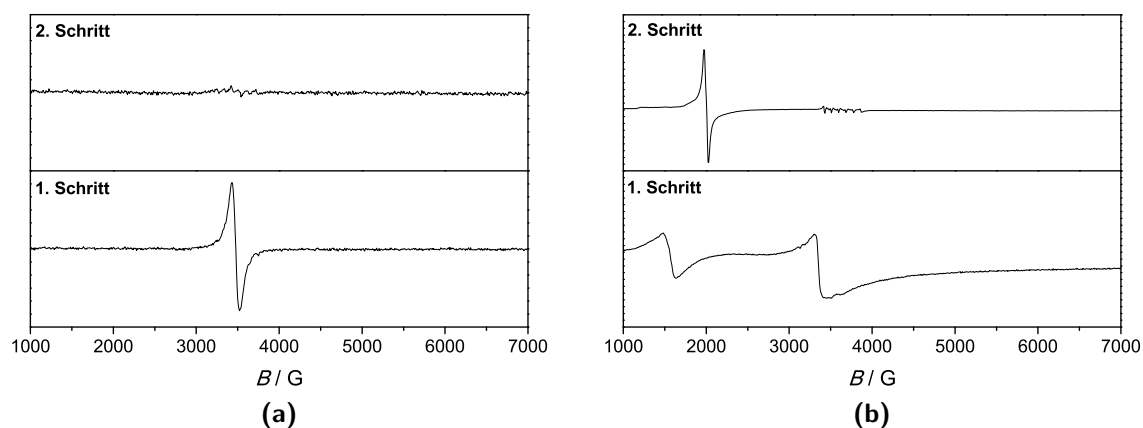
ist die Bildung von nicht-kordinierenden Disulfiden oder  $\mu$ -Oxo-Thiolat-Komplexen. In der Literatur sind vereinzelt Reaktionen an cyclischen pseudo-peptidischen Thiosulfinaten (Disulfid-*S*-Monooxiden) zu finden, die nach hydrolytischer Spaltung der S–S-Bindung und Metallierung zu Thiolat-Sulfinat-Komplexen führen.<sup>91,92</sup> Auf diesem Weg konnten Kobalt(III)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Sulfinat-Komplexe isoliert werden, jedoch keine Sulfonat-Analoga.

Ausgehend von einem Disulfid und zweiwertigen Kobalt- bzw. Eisen-Salzen bietet die unter oxidativen Bedingungen des Luftsauerstoffs stattfindende Synthese zu Kobalt- bzw. Eisen-Sulfonat-Komplexen einen neuartigen Reaktionsansatz, der für die Reaktivität von Modellsystemen und unter mechanistischen Aspekten der NHasen sowie für biologische Prozesse oxidierter Schwefel-Spezies von allgemeiner Relevanz ist. Im ersten Reaktionsschritt wird das Disulfid oxidativ in zwei monomere Sulfonat-Fragmente gespalten, wobei gleichzeitig das Metallsalz zum Kobalt(III)- bzw. Eisen(III)-Ion oxidiert wird. Der Prozess ist vermutlich durch das Zusammenspiel verschiedener Redoxpotentiale stark Lösungsmittel-abhängig und findet nur in Anwesenheit von  $\text{CHCl}_3$  und Abwesenheit von MeOH statt. Denkbar ist dabei auch die Notwendigkeit ganz bestimmter Lösungsmittelmoleküle zur koordinativen Absättigung und Stabilisierung essentieller Übergangszustände im Verlauf der Reaktion oder die erforderliche Abwesenheit protischer Lösungsmittel. Ein Vergleich der Raman-Spektren des Edukts **12** und der Zwischenverbindung nach dem ersten Reaktionsschritt in Abbildung 6.15 lässt eindeutig die Spaltung der Disulfidbrücke sowie die entstandene  $\text{SO}_3$ -Gruppe anhand ihrer Valenzschwingungen bei 1108 und 1027  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Auch das IR-Spektrum dieser Zwischenverbindung mit drei zusätzlichen intensiven Banden der  $\text{SO}_3$ -Valenzschwingungen bei 1148, 1108 und 1078  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber dem Disulfid belegt die Oxidation zum Sulfonat. Im Massenspektrum ( $\text{ESI}^-$  in  $\text{CHCl}_3/\text{MeCN}$ ) der Zwischenverbindung sind Molpeaks des sulfonierten Disulfid-Fragments ( $\text{SO}_3\text{tsal}^-$ ) sowie der Komplexfragmente  $[\text{Co}(\text{SO}_3\text{tsal})_2]$  und  $[\text{Co}(\text{SO}_3\text{tsal})_3]^-$  zu beobachten. Die Luftoxidation im ersten Schritt wird dabei vermutlich erst durch eine Vorkoordination des Disulfids am Metallzentrum und Aktivierung dieses Disulfids und des Metallions (vor allem des inerten Kobalt(II)-Ions in nicht-komplexierter Form) möglich. Ungeklärt bleibt, ob die zu den Sulfonat-Fragmenten führende Oxidation mit der Sauerstoff-Aktivierung durch das Metallzentrum oder mit der Reaktion zwischen Sauerstoff und dem gebundenen Thiolat initiiert wird. Die Komplexität dieser Reaktion wird auch am nicht analog stattfindenden Umsatz zwischen *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) als Edukt, einem Metall(III)-Salz und Benzhydrazid ersichtlich, was eine vermeintliche Oxidation primär entstandener Metall(III)-Thiolate als Reaktionsmechanismus ausschließt. Dagegen liefert die Verwendung eines dreiwertigen Eisen-Salzes zusammen mit dem Disulfid **12** im ersten Reaktionsschritt schließlich das gleiche Eisen(II)-Produkt **35**. Dieser Hinweis für die Oxidationsstufe +3 des Metallions nach dem ersten Reaktionsschritt und



**Abbildung 6.15:** Raman-Spektren des Ausgangs-Disulfids **12** und der im Umsatz mit  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erzeugten Zwischenverbindung (1. Schritt) im Vergleich. Die Proben wurden als Feststoffe und mit einer Anregungswellenlänge von 830 nm vermessen.

für den insgesamt zweimal stattfindenden Oxidationsstufenwechsel während der Gesamtreaktion wird außerdem durch ESR-Untersuchungen zu verschiedenen Zeitpunkten im Reaktionsverlauf unterstützt. Am Beispiel der Eisen-abhängigen Reaktion wurden ESR-Messungen zunächst nach Zugabe von  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zum Disulfid **1** in  $\text{MeCN}/\text{CHCl}_3$ -Lösung und abschließend nach Zugabe einer methanolischen Benzhydrazid-Lösung jeweils bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung durchgeführt (siehe Abb. 6.16) und untereinander sowie mit ESR-Spektren aller Edukte verglichen. In den Raumtemperatur-Spektren ist das im ersten Reaktionsschritt entstehende isotrope Signal mit einem  $g$ -Wert von etwa 2 einer high-spin Eisen(III)-Spezies zuzuordnen, welche reaktionsbedingt und nicht allein durch Luftoxidation entsteht. So wird für das Edukt  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kein ESR-Signal beobachtet und die einfache Oxidation zum Eisen(III)-Ion an Luft ist langsamer als im obigen ersten Reaktionsschritt. Im zweiten Schritt wird durch Reduktion des Eisen-Zentrums und Produktbildung wieder eine Eisen(II)-Spezies erzeugt und kein ESR-Signal beobachtet. Aus den Spektren bei 77 K lassen sich dazu noch detailliertere Informationen gewinnen (vgl. Abb. 6.16b). Im Unterschied zur Raumtemperatur-Messung treten hier im ersten Schritt zwei ESR-Signale auf, die möglicherweise für die gleichzeitige Entstehung einer neuen Eisen(II)-Spezies ( $g \approx 4$ ) und einer Eisen(III)-Spezies ( $g \approx 2$ ) sprechen. Ursache für das Auftreten dieser high-spin Eisen(II)-Spezies mit ungewöhnlicher Symmetrie könnte eine Vorkoordination des Disulfids am Eisen(II)-Ion zu Beginn der Reaktion sein, welche im Anschluss zur oxidativen Bildung der high-spin Eisen(III)-Spezies führt. Diese Eisen(II)-Spezies bleibt im zweiten Reaktionsschritt erhalten, während die Eisen(III)-Spezies reaktiv



**Abbildung 6.16:** X-Band-ESR-Spektren im Verlauf der 2-Stufen-Synthese von  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3\text{tsalhyph}})_2]$  (**35**) gemessen nach dem 1. Reaktionsschritt in MeCN/ $\text{CHCl}_3$ -Lösung und nach dem 2. Schritt in MeCN/ $\text{CHCl}_3$ /MeOH-Lösung. Die Messungen erfolgten jeweils bei Raumtemperatur (a) und in gefrorener Lösung bei 77 K (b).  $g$ -Werte: **a:** 2.016 (1. Schritt), **b:** 2.004 und 4.343 (1. Schritt), 4.268 (2. Schritt).

zum high-spin Eisen(II)-Produkt weiter reagiert und kein ESR-Signal liefert. Die Beobachtung von zwei ESR-Signalen im 77 K-Spektrum des ersten Reaktionsschritts könnte aber auch auf eine Eisen(III)-Spezies mit Nullfeldaufspaltung zurückzuführen sein.<sup>93</sup>

Eine SQUID-Messung von **35** bestätigt zusätzlich mit einem  $\chi T$ -Wert nahe  $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  den high-spin Metall(II)-Zustand der diskutierten Sulfonat-Komplexe ( $\chi T = 0$  im low-spin-Fall). Die vollständige Charakterisierung der Produkte schließt Raman-, IR- und MS-Analysen mit ein und untermauert den monoanionischen Charakter der Sulfonat-Liganden gebunden am Metall(II)-Zentrum. Das im zweiten Reaktionsschritt nötige Reduktionsäquivalent wird vom zugesetzten Hydrazid bereitgestellt, wobei unklar bleibt, welche Nebenprodukte dabei im Einzelnen entstehen. Die maximal erreichbare Ausbeute von etwa 60% wird bei einer Reaktionsstöchiometrie von einem Äquivalent Disulfid zu einem Äquivalent Metallsalz und zwei Äquivalenten Hydrazid erzielt. Bei Verwendung primärer Amine wie z.B. 2-Aminophenol und 2-Aminomethylpyridin scheint zunächst die Reduktion im zweiten Schritt wie erwartet stattzufinden (gleicher Farbwechsel), jedoch konnten keine vergleichbaren Produkte isoliert werden.

Denkbar wäre allerdings durch Substitutionen am Disulfid oder modifizierte (Benz-)Hydrazide die Reihe der Kobalt- und Eisen-Sulfonat-Komplexe zu erweitern. Die Reaktion bietet somit noch vielfältige Möglichkeiten und Ansatzpunkte zur Optimierung und Untersuchung für die Nitril-Hydrolyse. Die Unterschiede zu NHase-Modellen bestehen dabei zweifelsohne in der symmetrisch oxidierten Sulfonat-Ligandenumgebung mit doppeltem  $[\text{NO}_2]$ -Donorsatz und dem high-spin Metall(II)-Zentrum. Nennenswert bleibt aber der direkte Reaktionsverlauf ausgehend

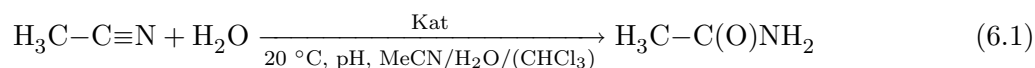


von Disulfiden zu Sulfonat-Komplexen, der einheitlich ohne übermäßige Nebenprodukte oxidierter Schwefel-Spezies und erfolgversprechender als Metall-Thiolat-Oxidationen verläuft. Eine derartige Reaktion könnte auch unter allgemeinen biochemischen Gesichtspunkten möglicherweise auf redoxaktive Systeme unter physiologischen Bedingungen ausgedehnt werden, die eine Vielfalt an posttranslatorischen Proteinmodifikationen betreffen.<sup>1-3</sup>

## 6.5 Untersuchungen zur Nitrilhydratase-Aktivität

Übergangsmetallionen sowie im Speziellen die Enzymklasse der NHasen katalysieren die Hydrolyse verschiedener Nitrile selektiv zu den korrespondierenden Amiden.<sup>31</sup>

Zur Untersuchung dieser katalytischen NHase-Aktivität am Beispiel der hydrolytischen Umsetzung von Acetonitril zu Acetamid (vgl. Gleichung 6.1) sind zwei grundlegende Testsysteme und Bedingungen anwendbar, die auf unterschiedliche mechanistische Ansätze zurückgehen.



Eine etablierte und standardisierte Methode ist nicht beschrieben. Deswegen wurden die in dieser Arbeit diskutierten Kobalt- und zum Vergleich auch Nickel-Komplexe jeweils unter beiden Bedingungen untersucht. Zum einen werden die Katalysen im basischen Milieu (pH = 8) durchgeführt, was einem Verlauf nach Mechanismus 1 oder 2 in Abbildung 2.4 auf Seite 13 mit einem Metall-gebundenem Hydroxid-Intermediat entsprechen würde.<sup>36,37</sup> Zum anderen finden die katalytischen Reaktionen unter sauren Bedingungen (pH = 4.8) statt, was einen Mechanismus ohne Substrat-Koordination am Metallzentrum voraussetzt (vgl. Abb. 2.5 auf Seite 13).<sup>35</sup> Eine wesentliche Voraussetzung für die Aktivitätstest ist dabei die Löslichkeit der vermeintlichen Katalysatoren im jeweiligen Reaktionsgemisch. Aus diesem Grund wurde bei manchen Komplexen zusätzlich zur MeCN/H<sub>2</sub>O-Reaktionsmischung CHCl<sub>3</sub> als Lösungsvermittler verwendet oder in Ausnahmen die Katalysetests als Suspension durchgeführt (vgl. Tab. 6.5). Der Katalysator (0.0048 mmol) wird mit etwa der zehnfachen molaren Menge an TMB als internem Standard in 1 mL eines 1:1-Gemischs aus Pufferlösung und MeCN gelöst und auf 20 °C temperiert. Nach Lyophilisierung der Probe wird die Bildung von Acetamid mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in deuteriertem DMSO über das Integrationsverhältnis zum internen Standard (TMB) verfolgt. Auf diese Weise wurden die Komplexe [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**), [Co<sub>4</sub>(tsalhyph)<sub>6</sub>] (**23**), [Ni(tsal)<sub>2</sub>] (**20**) und [{Ni(tsalhyph)}<sub>2</sub>] (**16**) auf ihre katalytische Eigenschaft, MeCN zu hydrolysieren, untersucht. Bei keinem Komplex konnte ein messbarer katalytischer Umsatz (TON ≤ 1) von MeCN zu Acetamid bestimmt werden.

**Tabelle 6.5:** Gegenüberstellung der getesteten Komplexe [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**), [Co<sub>4</sub>(tsalhyph)<sub>6</sub>] (**23**), [Ni(tsal)<sub>2</sub>] (**20**) und [{Ni(tsalhyph)}<sub>2</sub>] (**16**) mit jeweiligem Lösungsmittelgemisch bei der katalytischen Hydrolyse von MeCN.

Komplex	Lösungsmittelgemisch
<b>26</b>	CHCl <sub>3</sub> /MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1:2)
<b>23</b>	CHCl <sub>3</sub> /MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1:2) MeCN/H <sub>2</sub> O-Suspension (1:1)
<b>20</b>	MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1)
<b>16</b>	CHCl <sub>3</sub> /MeCN/H <sub>2</sub> O (1:1:2)

Bei den koordinativ gesättigten Kobalt(III)-Verbindungen **26** und **23** besteht prinzipiell die Möglichkeit für eine labile freiwerdende Substrat-Koordinationsstelle am Kobalt-Zentrum durch teilweise oder vollständige Liganddissoziation während des Katalyseverlaufs. Insbesondere der vierkernige Kobalt-Komplex **23** hätte durch Spaltung der beiden labilsten Thiolat-Brücken zwischen beiden inneren Kobalt-Oktaedern in zwei Kobalt-Zweikern-Einheiten solch ein Verhalten erwarten lassen (siehe Bindungslängen und Diskussion unter 6.2.3). Jedoch werden derartige strukturelle Komplexveränderungen unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet und die eingesetzten Komplexe liegen nach beendetem Katalysetest weiterhin in ihrer stabilen Ausgangsform im Reaktionsgemisch vor (unverändertes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum). Eine Öffnung der Koordinationsstellen und damit erhöhte Substrat-Umsätze und Aktivitäten könnten vermutlich mittels drastischeren Katalysebedingungen wie Temperaturerhöhung oder extremeren pH-Werten erreicht werden.

Die zum Vergleich herangezogenen Nickel-Komplexe sollten laut Literaturangaben zwar noch deutlich niedrigere katalytische Aktivitäten zeigen als analoge Kobalt-Katalysatoren,<sup>94,95</sup> könnten aber ebenso unter Veränderungen ihrer Koordinationsumgebung und Spaltung der Nickel-Dimere eine Substrat-Anbindung und höhere Umsätze erzielen. Jedoch können auch bei den untersuchten Nickel-Komplexen keine derartigen Beobachtungen gemacht werden. Wahrscheinlich wären hier höhere Reaktionstemperaturen und eine Durchführung evtl. in Druckreaktoren zwingend erforderlich, wie sie beispielsweise für katalytische Hydrolysen mit bimetallicen Thiometallat-Komplexen [M(bipy)<sub>n</sub>S<sub>2</sub>M'X<sub>2</sub>] beschrieben sind.<sup>94</sup>

Von besonderem Interesse wäre an dieser Stelle die katalytische Untersuchung der Sulfonat-Komplexe [Co(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhyph)<sub>2</sub>] (**33**), [Co(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhytph)<sub>2</sub>] (**34**), [Fe(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhyph)<sub>2</sub>] (**35**) und [Fe(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhytph)<sub>2</sub>] (**36**). Aufgrund ihrer oxygenierten Schwefel-Funktionen und der Relevanz zum aktiven Zentrum der NHasen könnten sie im Hinblick auf potentielle Unterschiede

und/oder Gemeinsamkeiten ihres katalytischen Verhaltens gegenüber NHase-Modellsystemen mit Sulfenat- oder Sulfinat-Gruppen neue Erkenntnisse liefern. Hier wäre auch ohne freie Koordinationsstelle am Metallzentrum für eine H<sub>2</sub>O- oder MeCN-Anbindung der in der Literatur beschriebene Säure-abhängige Mechanismus über nukleophile Sulfonat-Sauerstoffatome zu favorisieren und seine Anwendbarkeit auf Sulfonat-Systeme nachweisbar.<sup>35</sup> Die notwendigen Katalysetests ließen sich jedoch wegen der ungenügenden Löslichkeit dieser Komplexe in nahezu allen üblichen Lösungsmitteln nicht realisieren. Um dieses Problem zu umgehen, wären Modifikationen an den Ligandbausteinen, die eine Erhöhung der Löslichkeiten ermöglichen, nötig. Aber auch Metall-zentrierte Oxidationen zu den analogen einfach positiv geladenen Kobalt(III)- und Eisen(III)-Sulfonyl-Komplexen mit geeigneten Oxidationsmitteln könnten das Löslichkeitsverhalten positiv beeinflussen.



## 7 Zusammenfassung

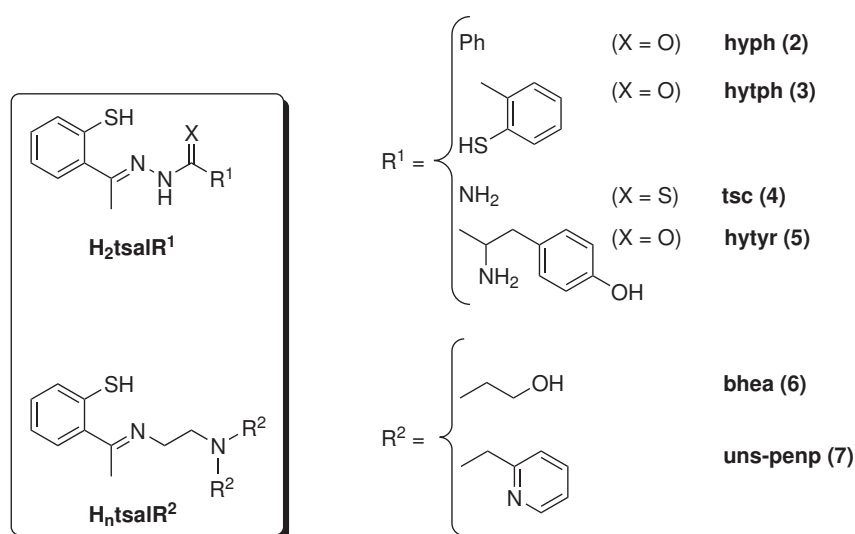
Untersuchungen und Arbeiten zu Schwefel-reichen Metalloenzymen wie den Molybdopterin-abhängigen Oxotransferasen und den Nitrilhydratasen mit oxidierten Schwefel-Donoren im aktiven Zentrum verdeutlichen die Rolle redoxaktiver Schwefel-Liganden (u. a. Cystein) im Zusammenhang mit Metallkoordinationen in biologischen Systemen. Koordinationsverbindungen, welche die aktiven Zentren dieser Enzyme modellieren, können dabei neue Einblicke in deren Struktur und Funktion liefern.

Die in dieser Arbeit entwickelten Schwefel-haltigen Ligandsysteme wurden auf ihre Komplexbildungseigenschaften mit verschiedenen Übergangsmetallen untersucht und Reaktivitäten dieser Koordinationsverbindungen hinsichtlich der Stabilität und katalytischen Aktivität diskutiert. Mit den verschiedenartigen und kombinierbaren Donorfunktionalitäten der Liganden sind eine Vielzahl interessanter struktureller und funktioneller Enzym-Modellsysteme möglich.

Basierend auf *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) als Carbonyl-Baustein, welches durch Methylierung von Thiosalicylsäure zugänglich ist, wurde in dieser Arbeit eine Ligandklasse neuartiger drei- und fünfzähliger Schiff'scher Basen hergestellt (Abb. 7.1). Die Ligandsynthese erfolgt durch Kondensation eines Hydrazids oder primären Amins mit einem aromatischen Keton. Aufgrund der Redox Eigenschaften und hohen Reaktivität der aromatischen Thiol-Funktion im Ligandsystem sind teilweise Neben- und Zersetzungsreaktionen bei der Ligandsynthese und Komplexbildung zu beobachten.

Die Komplexierungsversuche wurden mit 3*d*-Übergangsmetallen und Molybdän durchgeführt, wobei zur Ergebnisauswertung in dieser Arbeit Vanadium- und Molybdän-Komplexe wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit in einem Kapitel zusammengefasst sind. Nickel-, Kobalt- und Eisen-Komplexe sind u. a. aufgrund ihres Bezugs zur Enzymklasse der Nitrilhydratasen in einem weiteren Kapitel beschrieben.

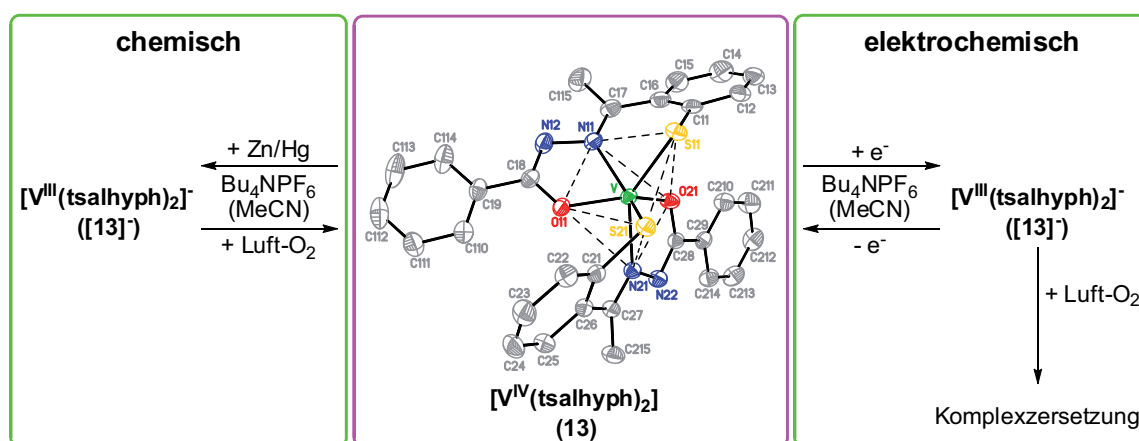
Die entwickelten Schwefel-haltigen Ligandsysteme eignen sich dabei nur bedingt zur Komplexbildung von Molybdän- und Vanadium-Zentren. Insbesondere die Darstellung fünfwertiger Oxovanadium-Komplexe konnte nicht erreicht werden. Allerdings können aus der Reaktion



**Abbildung 7.1:** Übersicht der verwendeten *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden.

des Liganden  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  (**2**) mit den entsprechenden Metallsalzen der Vanadium(IV)-Komplex  $[\text{V}(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**) und der *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{tsalhyph})]$  (**14**) erhalten werden. Komplex **13** mit zwei S,N,O-chelatisierenden Ligandmolekülen und einer trigonal-prismatischen Koordinationsumgebung am Vanadium(IV)-Zentrum zeigt ein interessantes Redoxverhalten, das sowohl auf rein chemischem und als auch auf elektrochemischem Weg untersucht wurde (vgl. Abb. 7.2). Aus den Cyclovoltammetrie(CV)- und Square-Wave(SW)-Messungen von **13** geht hervor, dass ausschließlich (vier) reversible Ein-Elektron-Reduktionsschritte am Vanadium-Komplex stattfinden und demzufolge mit dem Schwefel-haltigen Ligand **2** eher niedrigere Oxidationsstufen des Vanadium-Zentrums stabilisiert werden. Besonders die erste Metall-zentrierte Reduktion verläuft ohne jegliche Ab- bzw. Folgereaktion und die Entstehung einer stabilen Vanadium(III)-Spezies mit einer vergleichbaren strukturellen Ligandumgebung und Koordinationsgeometrie wie im Vanadium(IV)-Edukt **13** wird durch zusätzliche UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen gestützt. Diese Vanadium(III)-Spezies  $[\text{V}(\text{tsalhyph})_2]^-$  ( $[\mathbf{13}]^-$ ) lässt sich durch Reduktion mit Zn-Amalgam im präparativen Maßstab sowie durch Elektrolyse an einer Pt-Elektrode generieren. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff ist es in bisherigen Versuchen jedoch nicht gelungen,  $[\mathbf{13}]^-$  aus der Reaktionslösung zu isolieren.

Der analoge Molybdän-Komplex **14** mit einem koordinierenden Ligandmolekül und zwei *cis*-ständigen Oxo-Gruppen wurde auf seine katalytischen Eigenschaften bezüglich verschiedener Oxidationsreaktionen getestet. So zeigt Komplex **14** bei Oxotransfer-Reaktionen und Sulfoxidationen im Vergleich zum *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplex des korrespondierenden



**Abbildung 7.2:** Übersicht zum Redox- und elektrochemischen Verhalten von  $[V(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**).

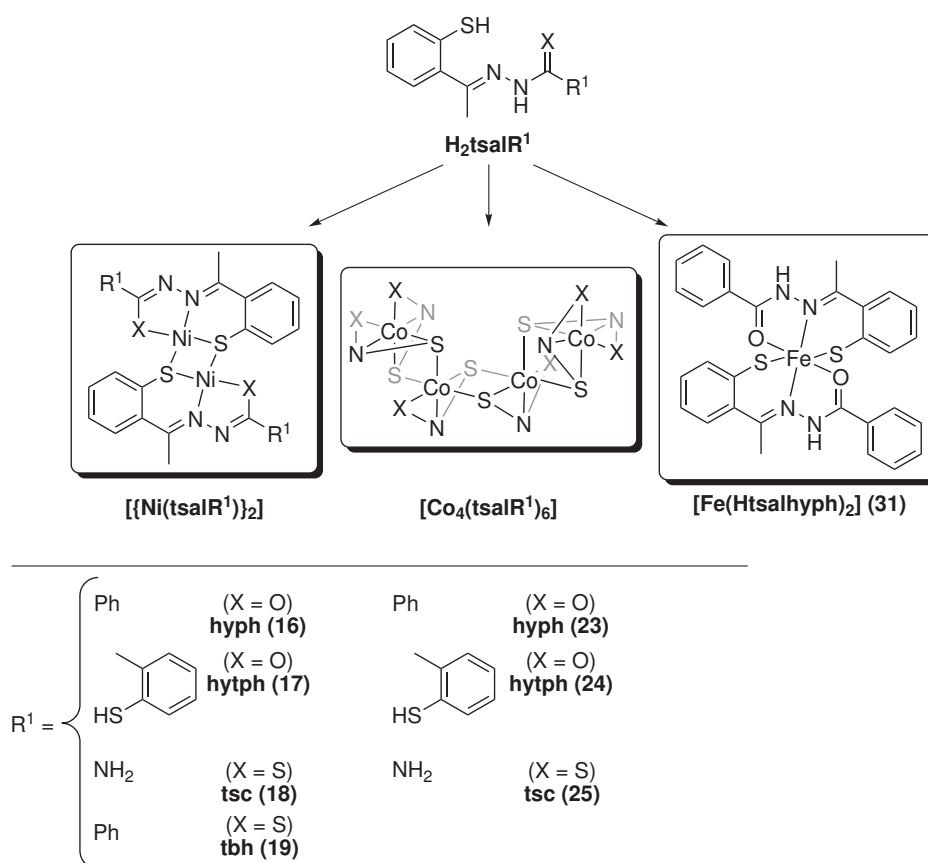
Phenolat-Liganden  $[\text{MoO}_2(\text{sallyph})]$  eine deutlich höhere katalytische Aktivität. Somit bewirkt allein der Austausch eines Phenolat-Donors im Ligandensystem des Katalysator-Komplexes gegen eine Thiophenolat-Gruppe durch die veränderten Redox Eigenschaften sowie dem strukturellen und elektronischen Einfluss des Schwefel-Donors eine gesteigerte Oxotransfer- und Sulfoxidations-Reaktivität.

In Komplexbildungsreaktionen der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten Liganden mit Nickel- und Kobalt-Ionen tritt eine bevorzugte Thiolat-Brückenbildung ein, die zu  $\text{M}_2\text{S}_2^*$ -Kernen und höher nuklearen Einheiten führt.

Unabhängig der Reaktionsbedingungen und mit verschiedenen Metall-Vorstufen entsteht im Fall von Nickel stets das gleiche grundlegende Strukturmotiv eines dinuklearen Thiophenolat-verbrückten Komplexes aus zwei Ligand-Metall-Einheiten. So können mit den Hydrazid-Liganden die Nickel(II)-Komplexe  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$  (**16**),  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhytph})\}_2]$  (**17**),  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2]$  (**18**) und insbesondere  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (**19**) isoliert werden (vgl. Abb. 7.3). Die Darstellung von  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (**19**) erweist sich dabei als relativ erstaunlich, da der Ligand selbst durch Kondensation zur Schiff'schen Base nicht zugänglich ist. Allerdings wird durch einen Templat-synthetischen Ansatz über den Precursor-Komplex  $[\text{Ni}(\text{tsal})_2]$  (**20**) der stufenweise Aufbau dieses Liganden unter gleichzeitiger Koordination von Nickel-Ionen und Bildung von Komplex **19** möglich (siehe Abb. 7.4). Bei allen anderen Komplex-Synthesen führt dieser Templat-Ansatz zu den identischen Produkten wie beim direkten Einsatz des Liganden.

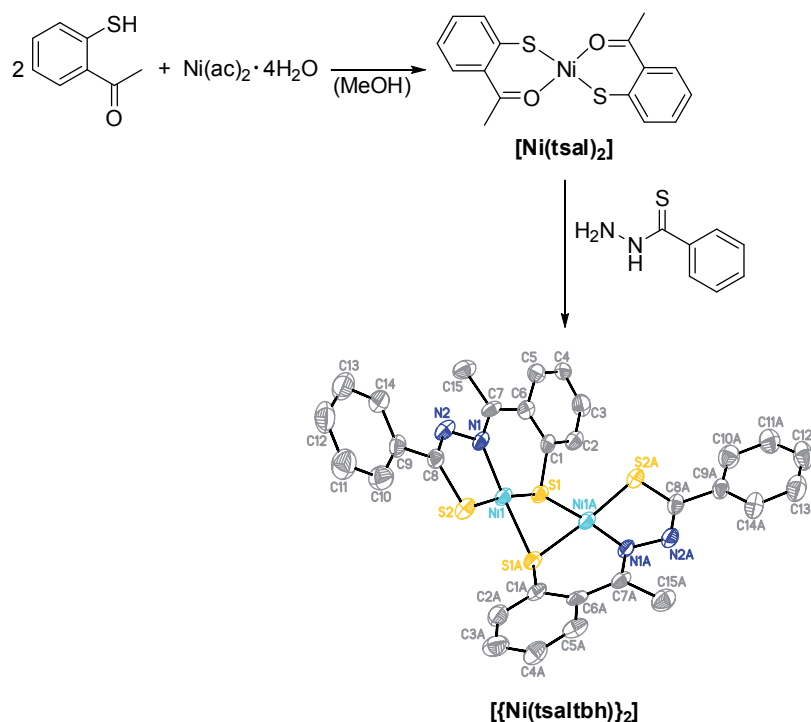
Im Fall von Kobalt wird aus Reaktionen mit den verschiedenen  $[\text{NOS}]$  und  $[\text{NS}_2]$  Donorsätzen der Hydrazid-Liganden und mittels verschiedener Syntheseverfahren stets das gleiche strukturel-

\*M = Übergangsmetall



**Abbildung 7.3:** Übersicht der isolierten Nickel(II)-, Kobalt(III)- und Eisen(II)-Komplexe.





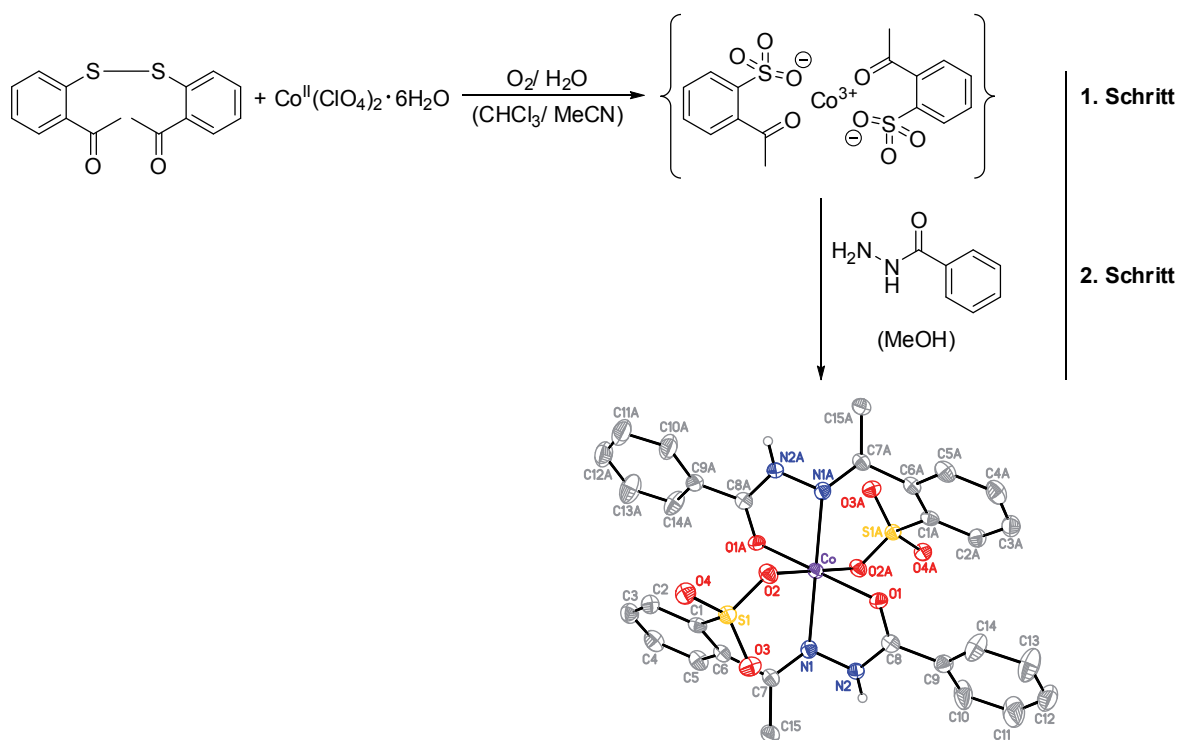
**Abbildung 7.4:** Syntheschema für  $\{[\text{Ni}(\text{tsaltbh})]_2\}$  (19) über den Precursor-Komplex  $[\text{Ni}(\text{tsal})_2]$  (20).

le Motiv eines vierkernigen Thiophenolat-verbrückten Kobalt-Komplexes der Zusammensetzung  $[\text{Co}_4\text{L}_6]$  beobachtet (Abb. 7.3). Die erhaltenen Kobalt(III)-Komplexe  $[\text{Co}_4(\text{tsalhyph})_6]$  (23),  $[\text{Co}_4(\text{tsalhytph})_6]$  (24) und  $[\text{Co}_4(\text{tsaltsc})_6]$  (25) setzen sich aus viergliedrigen Ketten Kantenverknüpfter Oktaeder zusammen.

Im Unterschied zu den Synthesen von Nickel- und Kobalt-Komplexen gelang die Isolierung von Eisen(II)-Komplexen in dieser Arbeit ausschließlich über einen Templat-synthetischen Ansatz ausgehend von  $[\text{Fe}(\text{tsal})_2]$  (32) (analog Abb. 7.4). So kann unter strengen Inertbedingungen der mononukleare Eisen(II)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{Htsalhyph})_2]$  (31) erhalten werden (Abb. 7.3). Ein direkter Umsatz zwischen Ligand und Eisen-Salz resultiert dagegen in zahlreichen Nebenreaktionen und ein Zugang zu entsprechenden Eisen(III)-Komplexen ist auch über diesen indirekten Reaktionsweg nicht möglich.

Untersuchungen zur katalytischen Nitrilhydratase-Aktivität konnten löslichkeitsbedingt nicht an allen beschriebenen Komplexen durchgeführt werden. Jedoch konnte unter den genannten Bedingungen zur Nitrilhydrolyse für keinen der getesteten Komplexe  $\{[\text{Ni}(\text{tsalhyph})]_2\}$  (16),  $[\text{Ni}(\text{tsal})_2]$  (20),  $[\text{Co}_4(\text{tsalhyph})_6]$  (23) und  $[\text{Co}(\text{tsal})_3]$  (26) ein messbarer katalytischer Umsatz ( $\text{TON} \leq 1$ ) von MeCN zu Acetamid bestimmt werden.

Die vielfältige chemische Reaktivität und Redoxaktivität der *o*-Mercaptoacetophenon-basierten



**Abbildung 7.5:** Syntheschema der Sulfonat-Komplexe am Beispiel von  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**33**).

Liganden wird besonders an der etablierten Syntheseroute zu Sulfonat-Komplexen zweiwertiger Übergangsmetalle deutlich. Diese Reaktion mit Templat-ähnlichem Ansatz ausgehend von einem Disulfid-Ligandfragment (**12**) und zweiwertigen Metallsalzen (siehe Abb. 7.5) ist derartig noch nicht in der Literatur beschrieben und konnte weitgehend mechanistisch aufgeklärt werden. Darüber hinaus bietet sie im Kontext der Nitrilhydratasen interessante Aspekte zur Aufklärung der katalytischen Aktivität und Weiterentwicklung von Modellsystemen. Die Reaktion verläuft über insgesamt zwei Oxidationsstufenwechsel am Metallzentrum und einer oxidativen Spaltung des Disulfid-Edukts **12**. In der postulierten Zusammensetzung des Zwischenprodukts koordinieren zwei monomere Sulfonat-Fragmente von **12** an einem oxidierten Metall(III)-Zentrum. Im zweiten Schritt erfolgt mit Zugabe einer methanolischen Lösung von Benzhydrazid bzw. *o*-Mercaptobenzhydrazid eine Reduktion am Metallzentrum zurück zum Kobalt(II)- bzw. Eisen(II)-Ion unter gleichzeitiger Kondensation der Ligandfragmente zu den Schiff'schen Basen und Komplexbildung. Auf diese Weise konnten die Sulfonat-Komplexe  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**33**),  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhytph})_2]$  (**34**),  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2]$  (**35**) und  $[\text{Fe}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhytph})_2]$  (**36**) synthetisiert werden, wobei in den Komplexen zwei der oxidativ entstandenen Sulfonat-Ligandmoleküle facial oktaedrisch in monoanionischer Form am

Metall(II)-Zentrum koordinieren.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten insbesondere die Synthese, das allgemeine chemische Verhalten sowie die spektroskopischen Eigenschaften neuer Übergangsmetallkomplexe *o*-Mercaptoaceto-phenon-basierter Ligandsysteme mit unterschiedlichen Donorfunktionalitäten herausgestellt und in Beziehung zur katalytischen Aktivität und Reaktivität gesetzt werden.



# **Experimenteller Teil**



## 8 Material und Methoden

Die bei den Synthesen der Liganden eingesetzten Verbindungen Tyrosinhydrazid und Leucinhydrazid sind aus Vorarbeiten der Arbeitsgruppe bekannt.<sup>47</sup> Des Weiteren wurden die Ligand-Vorstufen Thiobenzhydrazid,<sup>43,44</sup> *o*-Mercaptoacetophenon (**1**),<sup>39</sup> *o*-Mercaptobenzhydrazid,<sup>40</sup> 2-[Bis-(2-hydroxyethyl)amino]ethylamin (bhea)<sup>96</sup> und (2-Aminoethyl)bis(2-pyridylmethyl)amin (uns-penp)<sup>51</sup> sowie der Ligand Salicylaldehyd-thiobenzoylhydrazon (H<sub>2</sub>saltbh **11**)<sup>42,43</sup> und die Komplexe [V(saltbh)<sub>2</sub>]<sup>55</sup> und [Co(saltbh)(Hsaltbh)] (**27**)<sup>42</sup> gemäß der Literaturvorschriften dargestellt. Auch die Synthese des Eisen-Precursors [Fe(bipy)Cl<sub>3</sub>(DMSO)] erfolgte nach Literaturangaben.<sup>97</sup>

*NMR-Spektroskopie:* Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>51</sup>V-, <sup>31</sup>P-, HH-COSY und HS-QC NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 200 bzw. 400 MHz Spektrometer angefertigt. Die chemischen Verschiebungen in <sup>51</sup>V- und <sup>31</sup>P-NMR-Messungen wurden auf den externen Standard VOCl<sub>3</sub> bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bezogen.

*IR-/Raman-Spektroskopie:* Die IR- und Raman-Spektren wurden mit einem Bruker IFS55/EQUINOX (mit Raman-Einheit FRA 106/S) im Messbereich von 4000 bis 360 cm<sup>-1</sup> bzw. 3500 bis 100 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die IR-Proben wurden als KBr-Presslinge und die Raman-Proben als Feststoffe vermessen.

*UV/Vis-Spektroskopie:* Die photometrischen Untersuchungen wurden an einem UV/Vis-NIR-Spektrometer des Typs CARY 5000 der Firma Varian durchgeführt. Die Temperierung der Proben wurde mittels Peltier-Thermostat eingestellt. Außerdem wurden Küvetten (220-QS) der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1.00 bzw. 10.00 mm verwendet.

*Elementaranalyse:* Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO CHNS/932 bzw. einem Elementaranalysator VARIO EL III durch Mikroverbrennungsanalyse am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität durchgeführt.

*TG-Analyse:* Für die thermogravimetrischen Analysen (TGA) wurde ein NETZSCH STA 409PC/PG Gerät verwendet. Die Messungen wurden unter konstantem Luftstrom bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt.

*Massenspektrometrie:* Die Massenspektren wurden mit einem MAT95XL der Firma Finnigan für Elektronensprayionisierung (negativ und positiv) und MATSSQ-710 der Firma Bruker für EI und FAB Messungen angefertigt.

*ESR-Spektroskopie:* Die ESR-Messungen wurden mit einem ESP 300E der Firma Bruker im X-Band (9 GHz) durchgeführt.

*Elektrochemie:* Square-Wave-Voltammogramme (von **13**) wurden in MeCN-Lösung (0.002 M) mit  $[N(nBu)_4]PF_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M) an einer Pt-Arbeitselektrode ( $d = 1.5$  mm) bei verschiedenen Frequenzen gemessen. Cyclovoltammogramme (von **13** und **2**) wurden in DMF-Lösung (0.002 M) mit  $[N(nBu)_4]PF_6$  als Leitelektrolyt (0.2 M) an einer Hg-Tropf-Elektrode (3.7 mg) mit einer Scan-Rate von  $20 \text{ V s}^{-1}$  gemessen. Die Potentiale sind bezüglich  $Fc^+/Fc$  als Referenzelektrode angegeben.

*SQUID-Messung:* Magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden aus gepulverten Proben in Gelatine kapseln mit einem Quantum-Design MPMSR-5S SQUID Magnetometer im Bereich von 300 bis 2 K angefertigt. Das Magnetometer ist mit einem 5 Tesla Magneten ausgestattet.

*Kristallstrukturanalyse:* Die Einkristallstrukturmessungen wurden auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer mit Mo- $K_\alpha$  Strahlung im Stickstoffstrom durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Graphit-Monochromator ausgestattet. Die Strukturlösungen erfolgten mit SHELXS-97 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe 1998), die Verfeinerungen mit SHELXL-97 und die Strukturgrafiken wurden mit XP erstellt.<sup>98</sup>



# 9 Synthese

## 9.1 Liganden

### Benzoessäure[1-(2-mercaptophenyl)ethyliden]hydrazid – H<sub>2</sub>tsalhyph (2)

Eine Lösung von 4.52 g (33.20 mmol) Benzhydrazid in 10 mL EtOH wird zu einer ethanoli-schen Lösung (100 mL) von 5.05 g (33.18 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wird für 2 h unter Rückfluss und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig EtOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (5.95 g, 67%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3215 (m, NH,  $\nu$ ), 3044 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2919 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 1654 (vs, C=O Amid I), 1603 (m), 1582 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1540 (s, O=CNH Amid II), 1490 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{as}$ ), 1459 (m), 1447 (m), 1430 (m), 1371 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_s$ ), 1309 (s), 1285 (s), 1247 (m, Amid III), 1181 (w), 1136 (s), 1104 (m), 1076 (m), 1044 (m), 1035 (m), 1011 (w), 1001 (w), 976 (m, N–N,  $\nu$ ), 946 (w), 936 (w), 897 (m), 795 (m), 758 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{CH}$ ), 720 (s), 700 (m, O=CNH,  $\gamma_{NH}$ ), 667 (m), 635 (m), 604 (m), 564 (m), 526 (w), 470 (w), 444 (w), 418 (w), 404 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.26–7.90 (m, 9H, H<sub>Ph</sub>), 10.96 (s, 1H, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 16.6 (CH<sub>3</sub>), 126.0, 126.6, 128.2, 128.6, 129.4, 131.5, 133.8, 136.6 und 137.5 (C<sub>Ph</sub>), 143 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 156 (C<sub>Ph</sub>-SH), 164 (C=O) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 268 [M-2H]<sup>+</sup> (45), 150 [M-HNC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (22), 149 [M-H<sub>2</sub>NC(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (59), 105 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C=O]<sup>+</sup> (100), 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (60).

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS (270.35 g/mol):

berechnet: C 66.64%, H 5.22%, N 10.36%, S 11.86%.

gemessen: C 66.58%, H 4.95%, N 10.39%, S 11.53%.

### 2-Mercaptobenzoessäure[1-(2-mercaptophenyl)ethyliden]hydrazid – H<sub>2</sub>tsalhytph (3)

Zu einer Lösung von 0.825 g (4.90 mmol) *o*-Mercaptobenzhydrazid in 40 mL MeOH wird eine methanolische Lösung von 0.751 g (4.93 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) gegeben. Die

Reaktionsmischung wird ca. 36 h unter Rückfluss gerührt. Nach Reduktion des Lösungsvolumens und Zugabe von  $\text{CHCl}_3$  wird das Produkt als hellbeiger feiner Niederschlag isoliert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.910 g, 61%). Das Produkt ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3162$  (m, NH,  $\nu$ ), 3052 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2924 (w,  $\text{CH}_3$ ,  $\nu$ ), 2538 (w, SH,  $\nu$ ), 1652 (vs, C=O Amid I), 1586 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1560 (m, O=CNH Amid II), 1507 (m), 1465 (m,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1432 (s), 1369 (m,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1309 (m), 1279 (m), 1254 (m, Amid III), 1149 (m), 1113 (m), 1035 (m), 977 (w, N-N,  $\nu$ ), 945 (w), 896 (w), 869 (w), 751 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 690 (m, O=CNH,  $\gamma_{\text{NH}}$ ), 650 (m), 623 (w), 583 (w), 520 (w), 473 (w), 419 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 302  $[\text{M}]^+$  (7), 298  $[\text{M}-4\text{H}]^+$  (73), 149  $[\text{M}-\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}]^+$  (66), 83 (100).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}_2 \cdot 0.5\text{CHCl}_3$  (362.10 g/mol):

berechnet: C 51.41%, H 4.04%, N 7.74%, S 17.71%.

gemessen: C 51.60%, H 3.62%, N 7.82%, S 17.65%.

#### **[1-(2-Mercaptophenyl)ethyliden]thiosemicarbazid – $\text{H}_2\text{tsaltsc}$ (4)**

Zu einer Suspension von 0.91 g (9.98 mmol) Thiosemicarbazid in 50 mL MeOH wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine gelbe Lösung von 1.52 g (9.98 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) in 40 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wird etwa 24 h unter Rückfluss gerührt und anschließend heiß filtriert. Nach ca. 24 h Aufbewahrung bei 4 °C können aus dem Filtrat 1.49 g (66%) des Produkts als gelber kristalliner Feststoff isoliert werden.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3506$  und 3401 (m,  $\text{NH}_2$ ,  $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ ), 3333 (m, NH,  $\nu$ ), 1589 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1507 (s, S=CNH Thioamid I), 1459 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1430 (m), 1286 (m), 1091 (m), 1038 (w, N-N,  $\nu$ ), 846 (m, C=S Thioamid IV), 759 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 669 (w), 526 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.38$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (d,  $^3J = 5.0$  Hz, 1.5H, 0.5  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 4.07 (q,  $^3J = 5.2$  Hz, 0.5H, 0.5  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 7.17–7.41 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.52 (sb, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.59–7.69 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 8.39 (sb, 1H,  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{SH}$ ), 10.58 (s, 1H, NH) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 16.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 48.6 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 126.5, 129.1, 129.5 und 134.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 137.2 ( $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$ ), 148.5 ( $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{SH}$ ), 179.1 (C=S) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 225  $[\text{M}]^+$  (15), 149  $[\text{M}-\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2]^+$  (100).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$  (241.36 g/mol):

berechnet: C 47.28%, H 5.43%, N 17.41%, S 26.57%

gemessen: C 46.99%, H 4.46%, N 17.04%, S 26.33%.

### [1-(2-Mercaptophenyl)ethyliden]-L-tyrosinhydrazid – H<sub>2</sub>tsalhytyr (5)

Zu einer Suspension von 1.00 g (5.12 mmol) L-Tyrosinhydrazid in 50 mL MeOH wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.78 g (5.12 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (1) in 15 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 d unter Rückfluss gerührt und anschließend heiß filtriert. Das Volumen der Lösung wird anschließend um etwa die Hälfte reduziert. Nach ca. 24 h Aufbewahrung bei 4 °C wird aus dem Filtrat das Produkt als farbloser feiner Niederschlag isoliert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.98 g, 58%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3364 (m, OH,  $\nu$ ), 3290 (s, NH<sub>2</sub>,  $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ ), 3120 (m), 3068 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 3021 (m), 2930 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 2810 (w), 2676 (w), 1656 (vs, C=O Amid I), 1614 (s), 1572 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1532 (s, O=CNH Amid II), 1516 (s), 1451 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1375 (w), 1316 (w), 1241 (m, Amid III), 1168 (m), 1135 (w), 1106 (w), 1044 (w), 982 (m, N–N,  $\nu$ ), 906 (w), 882 (w), 827 (m), 759 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 720 (m), 668 (m, O=CNH,  $\gamma_{\text{NH}}$ ), 546 (m), 523 (m), 424 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.87–2.97 (m, 2H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.91 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1; 15.3 Hz, 1H,  $\alpha$ -CH), 4.20 (sb, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.00 (s, 1H, C<sub>Ph</sub>-SH), 6.64 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>AA'BB'</sub> = 8.1 Hz, 2H, H<sub>Ph,Tyr</sub>), 7.11 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>AA'BB'</sub> = 8.1 Hz, 2H, H<sub>Ph,Tyr</sub>), 7.28–7.35 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.77–7.79 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.97–7.99 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 9.13 (s, 1H, C<sub>Ph,Tyr</sub>-OH), 9.22 (s, 1H, NH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 37.6 (CH<sub>3</sub>), 59.1 ( $\beta$ -C), 92.9 ( $\alpha$ -C), 114.8 (C<sub>Ph,Tyr</sub>), 121.1, 122.7, 123.1 und 124.5 (C<sub>Ph</sub>), 128.6 und 130.1 (C<sub>Ph,Tyr</sub>), 132.7 (C<sub>Ph</sub>), 138.1 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 140.8 (C<sub>Ph</sub>-SH), 155.7 (C<sub>Ph,Tyr</sub>-OH), 172.0 (C=O) ppm.

**MS** (EI): *m/z* (%) = 327 [M–2H]<sup>+</sup> (47), 220 [M–2H–CH<sub>2</sub>Ph(OH)]<sup>+</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S · 0.5H<sub>2</sub>O (338.43 g/mol):

berechnet: C 60.33%, H 5.96%, N 12.42%, S 9.47%.

gemessen: C 60.03%, H 5.54%, N 13.38%, S 8.87%.

### [1-(2-Mercaptophenyl)ethyliden]-2-[bis-(2-hydroxyethyl)amino]ethylamin – H<sub>3</sub>tsabhea (6)

2.00 g (13.14 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (1) in 10 mL CHCl<sub>3</sub> werden zu einer Lösung von 1.95 g (13.15 mmol) 2-[Bis-(2-hydroxyethyl)amino]ethylamin in 20 mL MeOH getropft. Die Reaktionslösung wird anschließend nach Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (fest) 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird filtriert und nach abdestillieren des

Lösungsmittels erhält man ein rotoranges viskoses Öl. Das ölige Rohprodukt erweist sich als  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein und kann ohne weitere Aufreinigung in den Komplex-Synthesen eingesetzt werden.

**IR** (Film, NaI):  $\tilde{\nu} = 3331$  (s, OH,  $\nu$ ), 3054 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2953 (s, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2880 (s, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1669 (m), 1624 (s, C=N,  $\nu$ ), 1590 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1537 (vs), 1457 (s, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1434 (s), 1273 (m), 1166 (m), 1050 (vs), 952 (w), 863 (m), 756 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 663 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.62$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.69 (t,  $^3J = 4.9$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.00 (t,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=C), 3.63 (t,  $^3J = 4.9$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.84 (t,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=C), 6.87–7.75 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 16.8$  (CH<sub>3</sub>), 45.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=C), 53.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=C), 57.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 59.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 120.5 (C<sub>Ph</sub>), 126.5 (C<sub>Ph</sub>–C(CH<sub>3</sub>)=N), 130.4, 131.3 und 139.9 (C<sub>Ph</sub>), 164.1 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 174.6 (C<sub>Ph</sub>–SH) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, MeOH):  $m/z$  (%) = 305 [M+Na]<sup>+</sup> (100), 303 [M–2H+Na]<sup>+</sup> (87), 283 [M+H]<sup>+</sup> (38), 281 [M–H]<sup>+</sup> (99).

**Elementaranalyse** für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S · H<sub>2</sub>O (300.42 g/mol):

berechnet: C 55.97%, H 8.05%, N 9.32%, S 10.67%.

gemessen: C 56.08%, H 7.50%, N 7.58%, S 11.55%.

### **[1-(2-Mercaptophenyl)ethyliden]-(2-aminoethyl)bis(2-pyridylmethyl)amin – Htsaluns-penp (7)**

0.50 g (3.28 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) in 5 mL CHCl<sub>3</sub> werden zu einer Lösung von 0.53 g (2.19 mmol) (2-Aminoethyl)bis(2-pyridylmethyl)amin in 20 mL MeOH getropft und anschließend nach Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (fest) 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird filtriert und nach abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein rotoranges viskoses Öl. Das ölige Rohprodukt erweist sich als verunreinigt, wird aber ohne zusätzliche Aufarbeitung weiter verwendet.

**IR** (Film, NaI):  $\tilde{\nu} = 3392$  (m), 3056 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 3008 (m), 2926 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2853 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1670 (m), 1590 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1570 (m), 1540 (m), 1522 (m), 1507 (m), 1473 (m), 1457 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1434 (vs), 1362 (m), 1272 (m), 1230 (m), 1143 (m), 1073 (m), 1049 (m), 1018 (m), 996 (m), 957 (m), 867 (w), 759 (vs, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 733 (s), 691 (m), 618 (m), 566 (m), 496 (w), 472 (w), 404 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.73$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=C), 3.25 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N=C), 3.89 (s, 4H, N–CH<sub>2</sub>–Py), 5.84 (s, 1H, C<sub>Ph</sub>–SH), 7.07–7.93 (m, 10H,

4 H<sub>Ph</sub> und 6 CH<sub>Py</sub>), 8.43–8.50 (m, 2H, H<sub>Py</sub>) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, MeOH):  $m/z$  (%) = 397 [M–2H+Na]<sup>+</sup> (100), 375 [M–H]<sup>+</sup> (27).

### **N-(3-Methyl-1,2-benzisothiazol-2-ium-2-yl)benzencarboximidat – SNtsalhyph (8)**

Aus einer alkoholischen Lösung von H<sub>2</sub>tsalhyph (**2**) mit 2 äq. Base (z. B. NEt<sub>3</sub>) kristallisiert nach längerem Stehen an der Luft das Produkt in Form von farblosen Nadeln aus.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3468 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{OH}$ ), 3056 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2926 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 1591 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1545 (s, (O)CNH Amid II), 1491 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{as}$ ), 1389 (m), 1369 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_s$ ), 1348 (s), 1299 (m), 1186 (m), 1107 (m), 1065 (w), 1023 (w), 987 (m, N–N,  $\nu$ ), 907 (m), 795 (w), 755 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{CH}$ ), 722 (m), 704 (s), 668 (m), 509 (w), 428 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.44–7.49 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.61–7.64 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.73–7.76 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 8.13–8.15 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 8.19–8.26 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 15.5 (CH<sub>3</sub>), 120.1, 123.6, 126.4, 126.6, 127.5, 128.0, 129.9, 130.5 und 136.0 (C<sub>Ph</sub>), 141.6 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 148.9 (C<sub>Ph</sub>–S), 166.4 (N=C–O) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 268 [M]<sup>+</sup> (68), 105 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(O)]<sup>+</sup> (100), 77 [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (35).

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS · H<sub>2</sub>O (286.35 g/mol):

berechnet: C 62.92%, H 4.93%, N 9.78%, S 11.20%.

gemessen: C 62.20%, H 4.34%, N 9.64%, S 11.35%.

### **Bis-(2-acetylphenyl)disulfid (12)**

Zu einer Lösung von 26.6 mg (0.13 mmol) MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 1.8 mL DMSO wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.00 g (13.14 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) in 1 mL DMSO gegeben.<sup>99</sup> Die Reaktionslösung wird erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene hellgelbe Suspension wird mit wenig H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit ca. 0.2 mL NaOH-Lösung (2 M) auf einen pH-Wert von 7–8 eingestellt. Der zähe Feststoff wird abgetrennt, mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen und aus EtOH/CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Das Produkt wird als farbloser mikrokristalliner Feststoff erhalten (1.31 g, 66%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3076 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2995 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{as,CH}$ ), 2918 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{s,CH}$ ), 1666 (vs, C=O,  $\nu$ ), 1586 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1557 (m), 1455 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{as}$ ), 1434 (m), 1359 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_s$ ), 1298 (m), 1270 (m), 1254 (s), 1174 (w), 1137 (w), 1041 (m), 958 (m), 758 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{CH}$ ), 717 (w), 667 (w), 601 (s), 475 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Raman** (Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 3069 und 2918 (s, arom. CH,  $\nu$ ), 1660 (s), 1585 (m) und 1561 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1456 (m), 1432 (w), 1299 (m), 1273 (m), 1254 (m), 1174 (m), 1146 (w), 1084 (m), 1042 (vs, *o*-substituiertes Benzen,  $\delta_{CH}$ ), 958 (m), 753 (m), 664 (s, C–S,  $\nu$ ), 604 (m),

499 (s, aryl S–S,  $\nu$ ), 440 (m), 278 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 2.69$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.25–7.28 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.37–7.42 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.80–7.82 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.91–7.94 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 27.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 125.3, 126.5, 131.4, 133.0 und 134.6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 140.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-S}$ ), 199.0 ( $\text{C=O}$ ) ppm.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 302  $[\text{M}]^+$  (18), 151  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$  (100).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  (302.42 g/mol):

berechnet: C 63.55%, H 4.67%, S 21.21%.

gemessen: C 63.42%, H 4.75%, S 21.17%.

## 9.2 Metallkomplexe

### **$[\text{V}(\text{tsalhyph})_2]$ (13)**

Die Reaktion wird mit Standard-Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. MeOH wird entweder über Molekularsieb 3Å oder mit Natrium getrocknet und vor Gebrauch unter Argon destilliert.

0.75 g (2.83 mmol)  $\text{VO}(\text{acac})_2$  und 1.53 g (5.66 mmol)  $\text{H}_2\text{tsalhyph}$  (**2**) werden für 5 h in MeOH (50 mL) unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration der heißen Reaktionsmischung wird ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, der aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  umkristallisiert wird. Das Produkt kristallisiert in Form von dunkelbraunen Nadeln aus (0.61 g, 37%).

**mp.**: 243–248 °C.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3447$  (m), 3057 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2919 (w,  $\text{CH}_3$ ,  $\nu$ ), 1589 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1560 (s), 1543 (vs, (O)CN- Amid II), 1491 (m), 1457 (m,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1443 (m), 1419 (m), 1363 (s,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1352 (s), 1325 (s), 1275 (m, C–O,  $\nu$ ), 1250 (m, Amid III), 1175 (m), 1145 (m), 1093 (w), 1070 (w), 1025 (w, N–N,  $\nu$ ), 978 (w), 954 (w), 865 (w), 785 (m), 761 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 732 (m), 702 (s), 688 (s), 626 (m), 601 (m), 576 (w), 563 (w), 548 (w), 537 (w), 511 (w), 493 (m), 482 (m), 419 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>−</sup>, MeOH+MeCN):  $m/z$  (%) = 587  $[\text{M}]^-$  (100).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{V} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$  (603.64 g/mol):

berechnet: C 60.69%, H 4.34%, N 9.28%, S 10.62%

gemessen: C 60.29%, H 4.03%, N 9.36%, S 10.42%.

**[MoO<sub>2</sub>(tsalhyph)<sub>2</sub>] (14)**

Zu einer Suspension von 0.50 g (1.85 mmol) H<sub>2</sub>tsalhyph (**2**) in 150 mL MeCN werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0.60 g (1.85 mmol) MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> hinzugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich zunehmend gelb-orange und wird ca. 24 h bei 50 °C gerührt. Der entstandene orange feine Niederschlag wird abfiltriert, mit MeCN gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.37 g, 51%). In einer 2. Fraktion werden aus dem Filtrat 95 mg (0.35 mmol) eines beigen Feststoffs als Nebenprodukt isoliert, welches mittels IR-Spektroskopie als SNtsalhyph (**8**) identifiziert werden kann.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3401 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3061 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2919 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 1604 (m), 1596 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1576 (m), 1557 (m, (O)CN- Amid II), 1491 (w, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1472 (w), 1446 (m), 1421 (m), 1368 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1343 (s), 1313 (m), 1303 (m), 1256 (m, Amid III), 1177 (w), 1128 (m), 1099 (w), 1072 (w), 1057 (w), 1028 (w, N-N,  $\nu$ ), 1001 (w), 978 (w), 955 (w), 932 und 844 (s bzw. vs, MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,  $\nu_{\text{s}}$  +  $\nu_{\text{as}}$ ), 752 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 728 (m), 692 (m), 684 (s), 653 (w), 620 (m), 616 (m), 594 (w), 533 (w), 508 (w), 470 (w), 414 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.30 (s, 2H, H<sub>2</sub>O), 7.33–7.37 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.42–7.46 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.50–7.54 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.57–7.61 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 7.95–7.97 (m, 1H, H<sub>Ph</sub>), 8.03–8.04 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 20.6 (CH<sub>3</sub>), 126.9, 128.5, 129.4, 131.0, 131.4, 132.2, 132.2, 132.4 und 138.3 (C<sub>Ph</sub>), 139.5 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 168.7 (C<sub>Ph</sub>-S), 169.3 (N=C-O) ppm.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, MeOH): *m/z* (%) = 397 [M-H]<sup>-</sup> (28), 269 [HL]<sup>-</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SMo · 1.5H<sub>2</sub>O (423.30 g/mol):

berechnet: C 42.56%, H 3.57%, N 6.62%, S 7.58%.

gemessen: C 42.79%, H 3.16%, N 6.58%, S 7.26%.

**[{Ni(tsalyph)}<sub>2</sub>] (16)**

*Methode A:* Zu einer Suspension von 0.050 g (0.185 mmol) H<sub>2</sub>tsalhyph (**2**) in 20 mL MeOH wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.046 g (0.185 mmol) Ni(ac)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 5 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune feine Niederschlag wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.028 g, 47%). Eine Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH liefert rotbraune Kristalle des Produkts. In einer 2. Fraktion kristallisiert aus dem Reaktionsfiltrat SNtsalhyph (**8**) als Nebenprodukt aus.

*Methode B:* Zu einer tiefroten Suspension von 0.080 g (0.221 mmol) [Ni(tsalyph)<sub>2</sub>] (**20**) in 13 mL MeCN wird eine Lösung von 0.060 g (0.442 mmol) Benzhydrazid in 13 mL MeOH gegeben.

Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss gerührt. Der entstandene gelbbraune voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.064 g, 89%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3058 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2925 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2852 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1588 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1537 (s, (O)CN- Amid II), 1519 (s), 1491 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1468 (m), 1440 (m), 1423 (m), 1370 (vs, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1310 (w), 1260 (m, C–O,  $\nu$ ), 1172 (m), 1103 (w), 1068 (m), 1027 (m, N–N,  $\nu$ ), 1013 (m), 977 (m), 789 (w), 753 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 701 (vs), 589 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.02–7.05 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.12–7.15 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.42–7.48 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 7.59–7.61 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.85–7.87 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.96–7.97 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 19.8 (CH<sub>3</sub>), 121.7, 126.6, 128.0, 128.2, 129.9, 130.3, 130.6, 130.9 und 131.8 (C<sub>Ph</sub>), 140.1 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 161.6 (C<sub>Ph</sub>-S), 167.1 (N=C–O) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CHCl<sub>3</sub>+MeOH):  $m/z$  (%) = 653 [M+H]<sup>+</sup> (22), 413 [NiL(MeOH)<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> (654.05 g/mol):

berechnet: C 55.09%, H 3.70%, N 8.57%, S 9.81%.

gemessen: C 55.06%, H 3.75%, N 8.59%, S 9.57%.

### [{Ni(tsalhytph)}<sub>2</sub>] (17)

*Methode A:* Zu einer Suspension von 0.060 g (0.198 mmol) H<sub>2</sub>tsalhytph (**3**) in 50 mL eines MeOH/CHCl<sub>3</sub>-Gemischs (2:3) wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.050 g (0.201 mmol) Ni(ac)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 15 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 2 d unter Rückfluss gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.044 g, 62%). Das Produkt ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

*Methode B:* Zu einer tiefroten Suspension von 0.045 g (0.124 mmol) [Ni(tsal)<sub>2</sub>] (**20**) in 9 mL MeCN wird eine Lösung von 0.042 g (0.247 mmol) *o*-Mercaptobenzhydrazid in 12 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene hellorange Suspension wird filtriert. Das Produkt wird als brauner feiner Feststoff erhalten, im Vakuum getrocknet und ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln (0.025 g, 56%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2922 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 1588 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1568 (s), 1537 (s, (O)CN- Amid II), 1519 (s), 1467 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1427 (m), 1358 (vs, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1282 (m), 1262 (m, C–O,  $\nu$ ), 1155 (m), 1105 (m), 1036 (m, N–N,  $\nu$ ), 1011 (m), 978 (m), 908 (m), 865 (w), 752 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 739 (s), 722 (m), 687 (w), 659 (w), 602 (w), 495 (w), 426 (w) cm<sup>-1</sup>.



**Elementaranalyse** für  $C_{30}H_{24}N_4O_2S_4Ni_2 \cdot C_{15}H_{14}N_2OS_2$  (1020.60 g/mol):

berechnet: C 52.96%, H 3.75%, N 8.23%, S 18.85%.

gemessen: C 53.10%, H 3.06%, N 8.16%, S 18.15%.

### **[{Ni(tsaltsc)}<sub>2</sub>] (18)**

*Methode A:* Zu einer Suspension von 0.080 g (0.355 mmol) H<sub>2</sub>tsaltsc (**4**) in 20 mL MeOH wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.088 g (0.354 mmol) Ni(ac)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in 15 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.064 g, 64%). Durch Umkristallisation aus DMSO/MeCN werden rotbraune Kristalle des Produkts erhalten.

*Methode B:* Zu einer tiefroten Suspension von 0.043 g (0.120 mmol) [Ni(tsal)<sub>2</sub>] (**20**) in 9 mL MeCN werden 0.022 g (0.240 mmol) Thiosemicarbazid zugegeben und zusätzlich 12 mL MeOH hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss gerührt und die entstandene blassorange Suspension filtriert. Das Produkt wird als gelber feiner Feststoff isoliert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.025 g, 73%). In einer 2. Fraktion kann mittels IR-Spektroskopie Bis-(2-acetylphenyl)disulfid (**12**) als Nebenprodukt identifiziert werden.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3470 und 3353 (m, NH<sub>2</sub>,  $\nu_{as}$  +  $\nu_s$ ), 3177 (m), 2973 (w), 2923 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{as,CH}$ ), 2852 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{s,CH}$ ), 1609 (s), 1560 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1528 (vs, (S)CN- Thioamid I), 1496 (s, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{as}$ ), 1465 (s), 1419 (m), 1334 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_s$ ), 1302 (m, (S)CN- Thioamid II), 1252 (m), 1167 (m), 1146 (m), 1103 (w), 1059 (w, N–N,  $\nu$ ), 1005 (m), 970 (m), 813 (w), 754 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{CH}$ ), 727 (m, C–S Thioamid IV), 691 (w), 623 (w), 520 (w), 479 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.88 (s, 4H, NH<sub>2</sub>) 7.29–7.33 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.44–7.47 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.63–7.65 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.87–7.89 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 21.3 (CH<sub>3</sub>), 124.5, 127.5, 127.9, 132.2 und 134.1 (C<sub>Ph</sub>), 135.0 ((CH<sub>3</sub>)C=N), 158.4 (C<sub>Ph</sub>-S), 171.8 (N=C-S) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CHCl<sub>3</sub>+MeOH):  $m/z$  (%) = 587 [M+2H+Na]<sup>+</sup> (100), 560 [M-2H]<sup>+</sup> (69).

**Elementaranalyse** für  $C_{18}H_{18}N_6S_4Ni_2$  (564.02 g/mol):

berechnet: C 38.33%, H 3.22%, N 14.90%, S 22.74%.

gemessen: C 38.73%, H 3.51%, N 14.25%, S 22.07%.

**[{Ni(tsaltbh)}<sub>2</sub>] (19)**

Zu einer dunkelroten Lösung von 0.040 g (0.111 mmol) [Ni(tsal)<sub>2</sub>] (**20**) in 20 mL MeCN wird unter Kühlung im Eisbad eine Lösung von 0.015 g (0.099 mmol) Thiobenzhydrazid in 15 mL MeOH zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt, die Reaktionsmischung noch etwa 30 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und zur Kristallisation stehengelassen. In einer 1. Fraktion werden 0.8 mg (0.002 mmol) eines blassorangenen mikrokristallinen Feststoffs abgetrennt, der sich mittels IR-Spektroskopie als Nebenprodukt Bis(thiobenzhydrazido)nickel(II) erweist. Das Produkt kristallisiert nach einigen Tagen aus dem Filtrat in Form von roten sechseckigen Kristallen aus (0.018 g, 53%). Das Produkt ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, CH<sub>3</sub>OH,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3208 (m), 3051 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2922 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2851 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1523 (vs, (S)CN- Thioamid I), 1486 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1462 (m), 1439 (m), 1413 (m), 1355 (w), 1310 (w), 1264 (w), 1232 (s), 1180 (m), 1102 (w), 1074 (w), 1028 (m, N–N,  $\nu$ ), 993 (s), 924 (m), 823 (w), 766 (s, C–S Thioamid IV), 757 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 720 (m), 690 (s), 663 (m), 609 (m), 595 (w), 485 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI):  $m/z$  (%) = 684 [M]<sup>+</sup> (33), 44 (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub> · CH<sub>3</sub>OH (718.23 g/mol):

berechnet: C 51.84%, H 3.93%, N 7.80%, S 17.86%.

gemessen: C 51.88%, H 3.73%, N 8.16%, S 17.25%.

**Bis(thiobenzhydrazido)nickel(II) – [Ni(tbh)<sub>2</sub>]:<sup>100</sup>**

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3193 (m, NH<sub>2</sub>,  $\nu$ ), 3054 (s, arom. CH,  $\nu$ ), 2925 (m), 1591 (vs, arom. C=C,  $\nu$ ), 1572 (s), 1515 (m, (S)CNH Thioamid I), 1489 (m), 1443 (m), 1303 (m, (S)CNH Thioamid II), 1261 (m), 1205 (vs), 1077 (w), 1030 (w, N–N,  $\nu$ ), 1001 (m), 973 (vs), 929 (w), 769 (s, C–S Thioamid IV), 731 (m), 687 (s), 674 (m), 604 (m), 543 (w), 423 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.17 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.34–7.42 (m, 8H, NH<sub>2</sub> und 6 H<sub>Ph</sub>), 7.84–7.88 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 127.5, 127.9, 129.7, 129.9, 134.5 und 134.6 (C<sub>Ph</sub>), 176.7 und 179.6 (N=C–S) ppm.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, DMF+MeOH):  $m/z$  (%) = 358 [M–2H]<sup>-</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Ni (361.11 g/mol):

berechnet: C 46.56%, H 3.91%, N 15.52%, S 17.76%.

gemessen: C 46.81%, H 3.94%, N 15.60%, S 17.81%.

**[Ni(tsal)<sub>2</sub>] (20)**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>65</sup> werden 0.564 g (3.705 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) in 30 mL MeOH gelöst und unter Rühren 0.460 g (1.848 mmol) Ni(ac)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O zugegeben. Die entstandene tiefrote Suspension wird ca. 3 h unter Rückfluss gerührt. Durch Filtration werden 0.467 g (70%) des Produkts in Form eines intensiv rotbraunen mikrokristallinen Feststoffs isoliert.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2961 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2925 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 2856 (w), 1584 (vs, arom. C=C,  $\nu$ ), 1524 (s), 1452 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1422 (s), 1363 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1326 (m), 1273 (s, C–O,  $\nu$ ), 1248 (s), 1168 (w), 1143 (w), 1083 (m), 1064 (m), 1033 (m), 1017 (m), 980 (m), 752 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 719 (m), 676 (m), 645 (w), 601 (w), 535 (w), 482 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.60 (sb, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.99 (sb, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.16 (sb, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.65 (sb, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.80 (sb, 2H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.9 (CH<sub>3</sub>), 122.2, 131.2, 131.3, 131.8 und 132.8 (C<sub>Ph</sub>), 150.1 (C<sub>Ph</sub>-S), 197.3 (C=O) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CHCl<sub>3</sub>+MeOH):  $m/z$  (%) = 383 [M+Na]<sup>+</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Ni (361.11 g/mol):

berechnet: C 53.22%, H 3.91%, S 17.76%.

gemessen: C 53.30%, H 3.92%, S 17.94%.

**[{Ni(saltbh)}<sub>2</sub>] (21)**

Die Synthese wird in Anlehnung an die Literaturvorschrift durchgeführt, liefert jedoch im Unterschied zur beschriebenen einkernigen Verbindung [Ni(Hsaltbh)<sub>2</sub>]<sup>42</sup> den Di-Nickel-Komplex **21**.

Unter Erwärmen werden 0.034 g (0.133 mmol) H<sub>2</sub>saltbh (**11**) in 15 mL MeOH gelöst und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.016 g (0.067 mmol) Ni(ac)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in 6 mL MeOH versetzt. Die resultierende rotbraune Lösung wird etwa 30 min bei 50 °C gerührt, filtriert und zur Kristallisation stengelassen. Nach einigen Tagen kann das Produkt in Form eines rotbraunen mikrokristallinen Feststoffs isoliert werden (0.028 g, 47%). In einer Nebenreaktion entsteht 2-(5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenol (Hsaltda **22**).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, OH<sub>Hsaltda</sub>,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3043 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2922 (m), 2547 (m), 1604 (vs, C=N,  $\nu$ ), 1587 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1547 (m, (S)CN- Thioamid I), 1512 (m), 1490 (w), 1473 (m), 1458 (s), 1440 (vs), 1377 (m), 1344 (w, (S)CN- Thioamid II), 1299 (s), 1260 (s, C–O,  $\nu$ ), 1216 (m), 1203 (m), 1172 (w), 1154 (m), 1130 (m), 1097 (m), 1041 (w, N–N,  $\nu$ ), 1004 (m),

952 (m), 914 (m), 855 (w), 839 (w), 820 (w), 758 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 749 (s, C–S Thioamid IV), 684 (s), 641 (m), 620 (m), 605 (m), 584 (m), 527 (w), 501 (w), 479 (m), 462 (w), 452 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 6.67\text{--}6.71$  (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.93–6.95 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.00–7.04 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.09–7.11 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.36–7.43 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.55–7.57 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.87–7.89 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 8.03–8.05 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 8.25–8.27 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 8.69 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{N}_{[(\text{NiL})_2]}$ ), 11.29 (s, 2H, 2  $\text{OH}_{\text{Hsaltda}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 115.8, 116.4, 116.5, 118.5, 119.8, 120.2, 127.3, 127.4, 127.5, 127.7, 128.3, 129.4, 130.0, 130.2, 131.0, 132.3, 132.9$  und  $133.7$  ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ), 154.7 ( $\text{CH}=\text{N}_{[(\text{NiL})_2]}$ ), 159.4 und 161.2 ( $\text{N}=\text{C}-\text{S}_{\text{Hsaltda}}$ ), 162.1 ( $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{OH}_{\text{Hsaltda}}$ ), 167.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}_{[(\text{NiL})_2]}$ ), 170.3 ( $\text{N}=\text{C}-\text{S}_{[(\text{NiL})_2]}$ ) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, MeCN+MeOH):  $m/z$  (%) = 647  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (100), 625  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (60), 313  $[\text{NiL}+\text{H}]^+$  (13), 277  $[\text{Hsaltda}+\text{Na}]^+$  (62), 255  $[\text{Hsaltda}+\text{H}]^+$  (15).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Ni}_2 \cdot 2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}$  (1134.61 g/mol):

berechnet: C 59.28%, H 3.55%, N 9.88%, S 11.30%.

gemessen: C 59.04%, H 3.64%, N 9.91%, S 11.63%.

### **[Co<sub>4</sub>(tsalhyph)<sub>6</sub>] (23)**

**Methode A:** Zu einer Suspension von 0.150 g (0.555 mmol) H<sub>2</sub>tsalhyph (**2**) und 154  $\mu\text{L}$  (1.110 mmol) NEt<sub>3</sub> in 60 mL MeOH wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.066 g (0.277 mmol) CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 mL MeCN gegeben. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Nach Umkristallisation des entstandenen Feststoffs aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH wird das Produkt in Form von dunkelgrünen Kristallen erhalten (0.098 g, 77%).

**Methode B:** Zu einer dunkelbraunen Lösung von 0.051 g (0.099 mmol) [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**) in 10 mL MeCN wird eine methanolische Lösung von 0.027 g (0.198 mmol) Benzhydrazid gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtration wird ein dunkelbrauner mikrokristalliner Feststoff erhalten (0.018 g, 40%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3056$  (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2975 (w), 2924 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 1587 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1535 (m, (O)CN- Amid II), 1512 (s), 1492 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1470 (m), 1438 (m), 1421 (m), 1371 (vs, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1303 (w), 1260 (w, C–O,  $\nu$ ), 1173 (m), 1149 (m), 1103 (w), 1069 (w), 1028 (m, N–N,  $\nu$ ), 1013 (w), 973 (m), 921 (w), 788 (m), 752 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 704 (m), 597 (w), 477 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 2.56, 3.11$  und  $3.22$  (3s, 18H, 3 · 2 CH<sub>3</sub>), 5.62–5.64 (m,

2H, H<sub>Ph</sub>), 6.14–6.17 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 6.52–6.54 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.65–6.72 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 6.97–6.99 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 7.08–7.12 (m, 10H, H<sub>Ph</sub>), 7.27–7.35 (m, 8H, H<sub>Ph</sub>), 7.45–7.47 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 7.60–7.62 (m, 4H, H<sub>Ph</sub>), 7.70–7.79 (m, 8H, H<sub>Ph</sub>), 8.04–8.06 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 8.86–8.88 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>): δ = 19.5, 20.3 und 21.6 (3 CH<sub>3</sub>), 125.9, 126.5, 126.8, 127.2, 127.4, 127.6, 127.8, 127.9, 128.0, 128.5, 128.6, 128.8, 129.8, 129.9, 131.0, 131.2, 131.3, 132.8, 132.9, 133.3, 133.6, 133.7 und 134.8 (C<sub>Ph</sub>), 136.8, 139.0 und 140.4 (3 (CH<sub>3</sub>)C=N), 159.0, 162.3 und 164.0 (3 C<sub>Ph</sub>-S), 173.5, 174.8 und 177.0 (3 N=C-O) ppm.

MS (ESI<sup>+</sup>, MeOH): *m/z* (%) = 1845 [M+H]<sup>+</sup> (30), 945 [Co<sub>2</sub>L<sub>3</sub>+Na]<sup>+</sup> (100), 923 [Co<sub>2</sub>L<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> (15).

**Elementaranalyse** für C<sub>90</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>Co<sub>4</sub> · 0.3CHCl<sub>3</sub> (1881.55 g/mol):

berechnet: C 57.64%, H 3.87%, N 8.93%, S 10.23%.

gemessen: C 57.76%, H 3.23%, N 9.08%, S 10.61%.

### [Co<sub>4</sub>(tsalhytph)<sub>6</sub>] (24)

*Methode A:* Zu einer Suspension von 0.100 g (0.331 mmol) H<sub>2</sub>tsalhytph (**3**) und 92 μL (0.662 mmol) NEt<sub>3</sub> in 60 mL eines MeOH/CHCl<sub>3</sub>-Gemischs (1:1) wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.081 g (0.221 mmol) Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 mL MeOH gegeben. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird ca. 2 d unter Rückfluss gerührt und, um die Löslichkeit zu erhöhen, mit 5 mL DMSO versetzt. Der entstandene braune Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet (0.086 g, 76%). Das Produkt ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

*Methode B:* Die Synthese wird analog der Vorschrift B für [Co<sub>4</sub>(tsalhyph)<sub>6</sub>] (**23**) unter Verwendung von [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**) und *o*-Mercaptobenzhydrazid durchgeführt.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, H<sub>2</sub>O, ν<sub>OH</sub>), 3056 (m, arom. CH, ν), 2917 (w, CH<sub>3</sub>, ν), 1587 (m, arom. C=C, ν), 1570 (s), 1538 (s, (O)CN- Amid II), 1516 (s), 1468 (m, CH<sub>3</sub>, δ<sub>as</sub>), 1430 (m), 1354 (vs, CH<sub>3</sub>, δ<sub>s</sub>), 1285 (m, C-O, ν), 1157 (m), 1105 (m), 1036 (m, N-N, ν), 979 (m), 908 (m), 746 (s, *o*-substituiertes Benzen, γ<sub>CH</sub>), 721 (m), 688 (m), 656 (m), 622 (w), 601 (w), 519 (w), 425 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse** für C<sub>90</sub>H<sub>72</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>12</sub>Co<sub>4</sub> · 4 CHCl<sub>3</sub> (2515.63 g/mol):

berechnet: C 44.88%, H 3.05%, N 6.68%, S 15.30%.

gemessen: C 45.05%, H 3.87%, N 6.53%, S 16.53%.

### [Co<sub>4</sub>(tsaltsc)<sub>6</sub>] (25)

*Methode A:* Zu einer Suspension von 0.150 g (0.666 mmol) H<sub>2</sub>tsaltsc (**4**) und 0.075 g (1.332 mmol) KOH in 40 mL MeOH wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.079 g (0.333 mmol) CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 20 mL MeCN gegeben. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und zur Kristallisation stehengelassen. Das Produkt wird als dunkelbrauner Feststoff erhalten (0.075 g, 58%).

*Methode B:* Die Synthese wird analog der Vorschrift B für [Co<sub>4</sub>(tsalhyph)<sub>6</sub>] (**23**) unter Verwendung von [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**) und Thiosemicarbazid durchgeführt.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3448 und 3338 (s, NH<sub>2</sub>,  $\nu_{\text{as}}$  +  $\nu_{\text{s}}$ ), 3185 (m), 2923 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2852 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1596 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1528 (m, (S)CN- Thioamid I), 1492 (s, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1465 (vs), 1420 (m), 1363 (m), 1326 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1297 (m, (S)CN- Thioamid II), 1255 (m), 1149 (m), 1022 (m, N-N,  $\nu$ ), 1009 (m), 974 (m), 813 (w), 754 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 726 (m, C-S Thioamid IV), 690 (m), 668 (m), 624 (m), 533 (w), 480 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.25, 2.60 und 2.85 (3s, 18H, 3 · 2 CH<sub>3</sub>), 5.73 und 6.20 (2s, 8H, 2.2 NH<sub>2</sub>), 6.25–6.29 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.35–6.37 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.45–6.48 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.59 (s, 4H, 2 NH<sub>2</sub>), 6.62–6.66 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 6.78–6.86 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>), 6.97–6.99 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.42–7.46 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.54–7.56 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 7.79–7.83 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>), 8.83–8.85 (m, 2H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 22.5, 23.4 und 24.3 (3 CH<sub>3</sub>), 125.8, 126.1, 126.7, 127.0, 127.1, 127.2, 129.5, 130.6, 130.7, 131.1, 131.7, 132.1, 133.3 und 133.8 (C<sub>Ph</sub>), 136.5, 140.8 und 141.6 (3 (CH<sub>3</sub>)C=N), 158.7, 161.6 und 162.5 (3 C<sub>Ph</sub>-S), 175.1, 175.5 und 175.7 (3 N=C-S) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, THF+MeOH):  $m/z$  (%) = 1575 [M+H]<sup>+</sup> (21), 788 [Co<sub>2</sub>L<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>54</sub>H<sub>54</sub>N<sub>18</sub>S<sub>12</sub>Co<sub>4</sub> · CHCl<sub>3</sub> (1695.02 g/mol):

berechnet: C 38.97%, H 3.27%, N 14.87%, S 22.70%.

gemessen: C 38.61%, H 2.46%, N 14.40%, S 22.67%.

### [Co(tsal)<sub>3</sub>] (26)

0.678 g (4.454 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) werden in 10 mL MeOH gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.543 g (1.484 mmol) Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 mL MeCN und tropfenweise mit 617  $\mu$ L (4.45 mmol) NEt<sub>3</sub> versetzt. Die entstandene rotbraune Suspension wird ca. 30 min unter Rückfluss gerührt und filtriert. Der erhaltene dunkelbraune Feststoff kristallisiert aus Aceton bzw. CHCl<sub>3</sub> in Form von tiefbraunen stäbchenförmigen Kristallen (0.556 g, 73%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3071$  (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2921 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{s,CH}$ ), 1586 (vs, arom. C=C,  $\nu$ ), 1525 (m), 1450 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{as}$ ), 1423 (m), 1361 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_s$ ), 1326 (m), 1267 (m, C–O,  $\nu$ ), 1243 (s), 1172 (w), 1082 (m), 1058 (m), 1032 (m), 975 (m), 757 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{CH}$ ), 718 (w), 671 (w), 638 (w), 533 (w), 484 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.74$  (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 6.96–6.99 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.06–7.09 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.70–7.72 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.78–7.80 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.4$  (CH<sub>3</sub>), 122.3, 131.1, 131.4, 131.8 und 133.5 (C<sub>Ph</sub>), 152.4 (C<sub>Ph</sub>–S), 201.8 (C=O) ppm.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, MeCN+MeOH):  $m/z$  (%) = 512 [M]<sup>-</sup> (100), 151 [L]<sup>-</sup> (8).

**Elementaranalyse** für C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Co · 0.3CHCl<sub>3</sub> (548.36 g/mol):

berechnet: C 53.22%, H 3.92%, S 17.54%.

gemessen: C 53.20%, H 3.82%, S 16.95%.

### [Co(saltda)<sub>3</sub>] (28)

Die Synthese wird in Anlehnung an die Literaturvorschrift für [Co(saltbh)(Hsaltbh)] (27)<sup>42</sup> durchgeführt und liefert in einer Nebenreaktion den Kobalt-Komplex **28**.

0.030 g (0.117 mmol) H<sub>2</sub>saltbh (**11**) werden in 10 mL MeOH unter Erwärmen suspendiert und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.021 g (0.059 mmol) Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 mL MeOH versetzt. Nach Zugabe von 32 μL (0.234 mmol) NEt<sub>3</sub> wird die Reaktionsmischung noch etwa 1 h bei 50 °C gerührt und filtriert. Der resultierende dunkelbraune Feststoff wird aus CHCl<sub>3</sub>/MeOH umkristallisiert. Nach einigen Tagen kann das Produkt in Form von braunen Kristallen isoliert werden (0.017 g, 54%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3045$  (w, arom. CH,  $\nu$ ), 3000 (w), 2925 (w), 2855 (w), 1600 (s, C=N,  $\nu$ ), 1540 (m, (S)CN- Thioamid I), 1480 (vs), 1462 (vs), 1413 (s), 1350 (m, (S)CN- Thioamid II), 1316 (m), 1274 (w), 1227 (m), 1156 (m), 1138 (m), 1091 (w), 1031 (w, N–N,  $\nu$ ), 1003 (w), 855 (m), 760 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{CH}$ ), 743 (s, C–S Thioamid IV), 689 (s), 603 (m), 569 (w), 532 (w), 472 (w) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.50$ –6.54 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.09–7.13 (m, 3H, H<sub>Ph</sub>), 7.27–7.36 (m, 15H, H<sub>Ph</sub>), 7.50–7.52 (m, 6H, H<sub>Ph</sub>) ppm.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, CHCl<sub>3</sub>+MeOH):  $m/z$  (%) = 1659 [2M+Na]<sup>+</sup> (19), 841 [M+Na]<sup>+</sup> (20), 565 [Co(saltda)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (9).

### [Fe(saltda)<sub>3</sub>] (30)

Die Synthese wird in Anlehnung an die Literaturvorschrift für [Fe(saltbh)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (29)<sup>43</sup> durchgeführt. Zusätzlich zum beschriebenen Produkt entsteht der Eisen-Komplex **30** als Nebenprodukt.

0.041 g (0.160 mmol) H<sub>2</sub>saltbh (**11**) werden in 20 mL MeOH unter Erwärmen gelöst und nacheinander tropfenweise unter Rühren mit 44.5 μL (0.321 mmol) NEt<sub>3</sub> und einer Lösung von 0.028 g (0.080 mmol) Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O in 10 mL MeCN versetzt. Zur resultierenden intensiv rotbraunen Lösung werden 0.016 g (0.160 mmol) KNO<sub>3</sub> zugegeben und die Reaktionsmischung etwa 2 h bei 50 °C gerührt. Durch Filtration werden 0.016 g (0.020 mmol, 37%) eines roten mikrokristallinen Feststoffs erhalten.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3058 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2919 (w), 2811 (w), 1600 (s, C=N,  $\nu$ ), 1546 (m, (S)CN- Thioamid I), 1474 (vs), 1466 (vs), 1439 (m), 1410 (s), 1336 (m, (S)CN- Thioamid II), 1304 (m), 1283 (w), 1260 (w), 1226 (m), 1156 (m), 1133 (w), 1093 (w), 1071 (w), 1045 (m, N-N,  $\nu$ ), 1003 (w), 993 (w), 855 (m), 798 (w), 760 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 684 (m), 607 (m), 533 (w), 503 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI<sup>+</sup>, MeOH):  $m/z$  (%) = 838 [M+Na]<sup>+</sup> (31), 413 (100), 255 [Hsaltda+H]<sup>+</sup> (68).

**Elementaranalyse** für C<sub>42</sub>H<sub>27</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Fe · 3 H<sub>2</sub>O (869.79 g/mol):

berechnet: C 58.00%, H 3.82%, N 9.66%, S 11.06%.

gemessen: C 57.72%, H 3.92%, N 9.28%, S 10.90%.

### [Fe(Htsalhyph)<sub>2</sub>] (31)

Die Reaktion wird mit Standard-Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. Zur vollständigen O<sub>2</sub>-Eliminierung im Ar wird ein zusätzlicher Cu-Katalysator verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel MeOH und MeCN werden mit Natrium bzw. CaH<sub>2</sub> getrocknet, vor Gebrauch unter Argon destilliert und entgast.

0.044 g (0.123 mmol) [Fe(tsal)<sub>2</sub>] (**32**) und 0.033 g (0.246 mmol) Benzhydrazid werden in 12 mL eines MeCN/MeOH-Gemischs (1:1) suspendiert und etwa 2 h unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte intensiv rotbraune Lösung wird filtriert und wenig beigefarbener feiner Feststoff abgetrennt. Nach wenigen Tagen Aufbewahrung bei 4 °C kristallisiert aus dem Reaktionsfiltrat das Produkt in Form von braunroten dünnen Plättchen (0.038 g, 52%).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3054 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 2923 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{as,CH}}$ ), 2769 (m, CH<sub>3</sub>,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1612 (s), 1587 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1567 (s), 1517 (vs, (O)CNH Amid II), 1485 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1462 (m), 1437 (m), 1418 (m), 1369 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1312 (m), 1267 (m, C-O,  $\nu$ ), 1247 (m), 1172 (w), 1145 (w), 1105 (w), 1061 (m), 1026 (m, N-N,  $\nu$ ), 1000 (w), 974 (w),



932 (w), 898 (w), 793 (m), 748 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 706 (s), 694 (s), 586 (w), 526 (w), 476 (w), 419 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (ESI<sup>+</sup>,  $\text{CHCl}_3 + \text{MeOH}$ ):  $m/z$  (%) = 616 [M-H+Na]<sup>+</sup> (78), 594 [M]<sup>+</sup> (100).

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (612.54 g/mol):

berechnet: C 58.82%, H 4.61%, N 9.15%, S 10.47%.

gemessen: C 58.76%, H 4.52%, N 9.00%, S 10.41%.

### [Fe(tsal)<sub>2</sub>] (32)

Die Reaktion wird mit Standard-Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt. MeOH wird mit Natrium getrocknet, vor Gebrauch unter Argon destilliert und entgast.

0.283 g (1.627 mmol)  $\text{Fe}(\text{ac})_2$  werden in 10 mL MeOH suspendiert und tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer methanolischen Lösung (10 mL) von 0.501 g (3.291 mmol) *o*-Mercaptoacetophenon (**1**) versetzt. Die entstandene rotbraune Suspension wird ca. 2 h bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der dunkelgraue Feststoff wird mit MeCN und  $\text{CHCl}_3$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.328 g, 56%). In einer 2. Fraktion kann aus dem Reaktionsfiltrat Bis-(2-acetylphenyl)disulfid (**12**) als Nebenprodukt isoliert werden.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3035 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2923 (w,  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_{\text{s,CH}}$ ), 1607 (vs), 1584 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1536 (m), 1449 (m,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1416 (m), 1354 (m,  $\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1306 (m), 1242 (s), 1163 (w), 1137 (w), 1082 (m), 1057 (m), 1034 (w), 1015 (w), 965 (m), 863 (w), 760 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 726 (w), 666 (m), 617 (m), 598 (m), 517 (w), 491 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse** für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{Fe} \cdot 0.2\text{CHCl}_3$  (382.13 g/mol):

berechnet: C 50.92%, H 3.75%, S 16.78%.

gemessen: C 50.77%, H 3.56%, S 16.47%.

### [Co(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhyph)<sub>2</sub>] (33)

Eine Lösung von 0.121 g (0.331 mmol)  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 5 mL MeCN wird langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.100 g (0.331 mmol) Bis-(2-acetylphenyl)disulfid (**12**) in 15 mL eines MeCN/ $\text{CHCl}_3$ -Gemischs (2:1) gegeben. Zu der türkisgrünen Reaktionslösung werden 0.090 g (0.661 mmol) Benzhydrazid in 10 mL MeOH gegeben. Die resultierende intensiv orange Lösung wird für etwa 30 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und zur Kristallisation stehengelassen. Das Produkt kristallisiert über Nacht in Form von rosafarbenen Quadern aus (0.134 g, 58%). Das Produkt ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3447 (m,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3198 (m, NH,  $\nu$ ), 3062 (m, arom. CH,  $\nu$ ), 3012 (m),

2929 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 2854 (w), 1610 (s), 1570 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1540 (s, O=CNH Amid II), 1491 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1476 (m), 1457 (m), 1437 (m), 1369 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1321 (m), 1285 (m), 1255 (s, Amid III), 1164 (vs, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{as}}$ ), 1141 (m), 1122 (m), 1076 (m), 1059 (m), 1008 (m, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{s}}$ ), 901 (w), 758 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 717 (m, O=CNH,  $\gamma_{\text{NH}}$ ), 688 (m), 668 (w), 650 (m), 623 (s), 584 (m), 549 (m), 490 (w), 436 (w), 419 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Raman** (Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 3076, 3063 und 2928 (s, arom. CH,  $\nu$ ), 1641 (s), 1611 (m) und 1572 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1436 (w), 1315 (s), 1165 und 1039 (m, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{as}}$  +  $\nu_{\text{s}}$ ), 1003 (s, *o*-substituiertes Benzen,  $\delta_{\text{CH}}$ ), 898 (m), 794 (w), 719 (w), 618 (w, C-S,  $\nu$ ), 582 (w), 528 (w), 429 (w), 367 (w), 329 (w), 289 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, MeOH):  $m/z$  (%) = 692 [M-H]<sup>-</sup> (29), 317 [HL]<sup>-</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Co · H<sub>2</sub>O (711.63 g/mol):

berechnet: C 50.63%, H 3.97%, N 7.87%, S 9.01%.

gemessen: C 50.38%, H 4.03%, N 8.00%, S 9.25%.

### [Co(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhytph)<sub>2</sub>] (34)

Die Synthese wird analog der Vorschrift für [Co(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhyph)<sub>2</sub>] (33) unter Verwendung von 0.111 g (0.661 mmol) *o*-Mercaptobenzhydrazid durchgeführt. Das Produkt wird aus dem intensiv rotbraunen Filtrat als rosafarbener mikrokristalliner Feststoff isoliert (0.128 g, 51%) und ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3468 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3366 (m), 3270 (w, NH,  $\nu$ ), 3064 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2925 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 2851 (w), 1602 (vs), 1539 (s, O=CNH Amid II), 1514 (s), 1476 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1457 (m), 1434 (m), 1374 (w, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1330 (m), 1311 (m), 1263 (s, Amid III), 1246 (s), 1174 (vs, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{as}}$ ), 1144 (s), 1121 (m), 1083 (m), 1036 (m), 1017 (s, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{s}}$ ), 899 (m), 766 (m), 750 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 719 (m, O=CNH,  $\gamma_{\text{NH}}$ ), 701 (m), 648 (m), 624 (s), 565 (m), 497 (m), 449 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, DMF+MeOH):  $m/z$  (%) = 754 [M-3H]<sup>-</sup> (70), 348 [L]<sup>-</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Co · 6 H<sub>2</sub>O (865.83 g/mol):

berechnet: C 41.62%, H 4.42%, N 6.47%, S 14.81%.

gemessen: C 41.60%, H 4.38%, N 6.76%, S 14.37%.

### [Fe(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhyph)<sub>2</sub>] (35)

Eine Lösung von 0.120 g (0.331 mmol) Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 5 mL MeCN wird langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.100 g (0.331 mmol) Bis-(2-acetylphenyl)disulfid (12) in 15 mL eines MeCN/CHCl<sub>3</sub>-Gemischs (2:1) gegeben. Zur intensiv

grünbraunen Reaktionslösung werden 0.090 g (0.661 mmol) Benzhydrazid in 10 mL MeOH gegeben. Die resultierende rotbraune Lösung wird für etwa 30 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und zur Kristallisation stehengelassen. Das Produkt kristallisiert über Nacht in Form von hellgelben Nadeln aus (0.102 g, 45%). Das Produkt ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3201 (m, NH,  $\nu$ ), 3061 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 3004 (w), 2926 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 2853 (w), 1611 (s), 1572 (s, arom. C=C,  $\nu$ ), 1539 (s, O=CNH Amid II), 1492 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1476 (m), 1436 (m), 1367 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1318 (m), 1285 (m), 1258 (s, Amid III), 1163 (vs, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{as}}$ ), 1140 (m), 1122 (m), 1076 (m), 1058 (m), 1008 (s, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{s}}$ ), 900 (w), 760 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 715 (m, O=CNH,  $\gamma_{\text{NH}}$ ), 688 (m), 649 (m), 624 (s), 584 (m), 546 (m), 487 (w), 463 (w), 435 (w) cm<sup>-1</sup>.

**Raman** (Feststoff):  $\tilde{\nu}$  = 3061 und 2926 (s, arom. CH,  $\nu$ ), 1636 (s), 1612 (m) und 1571 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1427 (w), 1310 (m), 1164 und 1037 (m, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{as}}$  +  $\nu_{\text{s}}$ ), 1002 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\delta_{\text{CH}}$ ), 898 (w), 741 (w), 644 (w, C-S,  $\nu$ ), 325 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, DMF+MeOH):  $m/z$  (%) = 688 [M-2H]<sup>-</sup> (47), 317 [HL]<sup>-</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Fe · H<sub>2</sub>O (708.54 g/mol):

berechnet: C 50.85%, H 3.98%, N 7.91%, S 9.05%.

gemessen: C 51.07%, H 3.75%, N 8.06%, S 9.43%.

### [Fe(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhytph)<sub>2</sub>] (36)

Die Synthese wird analog der Vorschrift für [Fe(H<sup>SO<sub>3</sub></sup>tsalhyph)<sub>2</sub>] (35) unter Verwendung von 0.111 g (0.661 mmol) *o*-Mercaptobenzhydrazid durchgeführt. Das Produkt wird aus dem orangebraunen Reaktionsfiltrat als gelber mikrokristalliner Feststoff isoliert (0.107 g, 43%) und ist schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m, H<sub>2</sub>O,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3350 (m), 3205 (w, NH,  $\nu$ ), 3029 (w, arom. CH,  $\nu$ ), 2926 (w, CH<sub>3</sub>,  $\nu$ ), 2852 (w), 1627 (s), 1604 (s), 1584 (m, arom. C=C,  $\nu$ ), 1556 (m, O=CNH Amid II), 1518 (s), 1478 (m, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{as}}$ ), 1458 (m), 1435 (m), 1368 (w, CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{s}}$ ), 1314 (m), 1285 (m, Amid III), 1249 (s), 1161 (vs, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{as}}$ ), 1121 (s), 1068 (m), 1039 (m), 1017 (m, SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>,  $\nu_{\text{s}}$ ), 900 (m), 784 (m), 767 (m), 746 (m, *o*-substituiertes Benzen,  $\gamma_{\text{CH}}$ ), 720 (m, O=CNH,  $\gamma_{\text{NH}}$ ), 704 (m), 658 (m), 643 (m), 625 (s), 583 (m), 572 (m), 553 (m), 493 (m), 454 (m), 429 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (ESI<sup>-</sup>, DMF+MeOH):  $m/z$  (%) = 751 [M-3H]<sup>-</sup> (9), 347 [L-H]<sup>-</sup> (100).

**Elementaranalyse** für C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Fe · 4 H<sub>2</sub>O (826.72 g/mol):

berechnet: C 43.58%, H 4.15%, N 6.78%, S 15.51%.

*Experimenteller Teil*

---

gemessen: C 43.29%, H 3.99%, N 6.65%, S 15.09%.

# 10 Katalyse

## 10.1 Oxotransfer

Die Reaktionen werden mit Standard-Schlenktechnik unter Argonatmosphäre durchgeführt.  $[D_6]$ DMSO wird über Molekularsieb  $3\text{\AA}$  getrocknet, anschließend unter Argon destilliert und entgast. Zu jeder katalytischen Messung wurde jeweils eine Leerwertreaktion durchgeführt, die jedoch keine signifikante Produktbildung erkennen lässt. Alle angegebenen katalytischen Daten sind leerwertbereinigt.

Eine Lösung von 0.02 mmol des Katalysators und der 10fachen molaren Menge an Substrat Triphenylphosphan in 0.5 mL  $[D_6]$ DMSO wird in einem NMR-Röhrchen mit Teflonverschluss sowohl auf  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt als auch bei RT gehalten. Der Reaktionsverlauf wird anhand der Bildung von Triphenylphosphanoxid in der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen verfolgt und der Substratumsatz über das Integrationsverhältnis beider  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bestimmt ( $\delta(\text{PPh}_3) = -6.6\text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{OPPh}_3) = 25.5\text{ ppm}$ ).

## 10.2 Sulfoxidation

Zu jeder katalytischen Messung wurde jeweils eine Leerwertreaktion durchgeführt, die jedoch keine signifikante Produktbildung erkennen lässt.

Der Katalysator (0.001 M), Phenylmethylsulfid (0.1 M) und der interne Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) (0.1 M) werden in 50 mL einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Mischung (7:3) gelöst und auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Durch tropfenweise Zugabe entweder einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (0.125 M, 35% w/w) oder einer wässrigen *t*BuOOH-Lösung (0.12 M, 71% w/w) wird die Katalyse gestartet. Ein Aliquot (2 mL) der Reaktionslösung wird mit 5 mL einer Natriumsulfit-Stammlösung (0.1 M) gequenchet und anschließend drei mal mit jeweils 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand in  $[D_1]\text{CHCl}_3$  (0.6 mL) aufgenommen und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Der Reaktionsverlauf der Katalyse kann mit Hilfe des Integrationsverhältnisses von Produkt zu internem Standard (TMB) bestimmt werden ( $\delta(\text{H}_{\text{Ph,Sulfoxid}}) = 7.40\text{--}7.75\text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{H}_{\text{Ph,TMB}}) = 6.10\text{ ppm}$ ).

### 10.3 Nitrilhydrolyse

Die Katalysen werden in Anlehnung an Literaturmethoden zur Untersuchung der katalytischen Nitrilhydratase-Aktivität durchgeführt.<sup>35,37</sup>

Der Katalysator (0.0048 mmol bzgl. einzelner Metallzentren) wird mit dem internen Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) (ca. 0.045 mmol) in 0.5 mL MeCN und entweder 0.5 mL Acetat-Puffer (1 M, pH = 4.8) oder Ammoniumbicarbonat-Puffer (1 M, pH = 8) gelöst und bei 20 °C über einen Zeitraum von bis zu 5 d gerührt. Bei schwer löslichen Komplexen wird sowohl in einem MeCN/CHCl<sub>3</sub>-Gemisch (1:1) als auch in einer MeCN-Suspension gearbeitet. Nach Lyophilisierung der Probe wird der Rückstand in [D<sub>6</sub>]DMSO (1 mL) aufgenommen und die Bildung von Acetamid mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie über das Integrationsverhältnis zum internen Standard (TMB) verfolgt ( $\delta(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2) = 1.74 \text{ ppm}$ ,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3) = 6.07 \text{ ppm}$ ).

## Literaturverzeichnis

- [1] C. Jacob, I. Knight, P. G. Winyard, *Biol. Chem.* **2006**, *387*, 1385–1397.
- [2] G. I. Giles, C. Jacob, *Biol. Chem.* **2002**, *383*, 375–388.
- [3] C. Jacob, G. I. Giles, N. M. Giles, H. Sies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4742–4758.
- [4] Y. Xu, D. E. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7375–7376.
- [5] S. Lacombe, M. Loudet, A. Dargelos, E. Robert-Banchereau, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2281–2291.
- [6] S. M. Lacombe in *Reviews on Heteroatom Chemistry, Vol. 21* (Eds.: S. Oae, A. Ohno, T. Okuyama), MYU, Tokyo, **1999**, Chapter Oxysulfur compounds derived from disulfides: Stability and reactivity., pp. 1–41.
- [7] E. I. Stiefel in *ACS Symposium Series 653* (Eds.: E. I. Stiefel, K. Matsumoto), American Chemical Society, **1996**, Chapter Transition Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance, pp. 2–38.
- [8] C. G. Young, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1562–1585.
- [9] A. Butler, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 17–35.
- [10] M. Andersson, A. Willetts, S. Allenmark, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8455–8458.
- [11] H. ten Brink, A. Tuynman, H. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H. Schoemaker, R. Wever, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6780–6784.
- [12] H. ten Brink, H. Schoemaker, R. Wever, *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 132–138.
- [13] R. Hille, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757–2816.
- [14] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 997–1005.
- [15] A. Sigel, H. Sigel, *Molybdenum and Tungsten: Their Role in Biological Processes*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, **2002**.

- [16] R. Hille, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, *27*, 360–367.
- [17] J. H. Enemark, J. J. A. Cooney, J.-J. Wang, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1175–1200.
- [18] Z. G. Xiao, C. G. Young, J. H. Enemark, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9194–9195.
- [19] S. K. Das, P. K. Chaudhury, D. Biswas, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9061–9070.
- [20] B. E. Schultz, S. F. Gheller, M. C. Muetterties, M. J. Scott, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2714–2722.
- [21] B. E. Schultz, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4244–4248.
- [22] A. Thapper, R. J. Deeth, E. Nordlander, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1015–1018.
- [23] A. N. Antipov, N. N. Lyalikova, T. V. Khijniak, N. P. L'vov, *FEBS Lett.* **1998**, *441*, 257–260.
- [24] F. M. Murillo, T. Gugliuzza, J. Senko, P. Basu, J. F. Stolz, *Arch. Microbiol.* **1999**, *172*, 313–320.
- [25] A. N. Antipov, D. Y. Sorokin, N. P. L'Vov, J. G. Kuenen, *Biochem. J.* **2003**, *369*, 185–189.
- [26] J. J. A. Cooney, M. D. Carducci, A. E. McElhaney, H. D. Selby, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7086–7093.
- [27] Y. Zhang, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 911–917.
- [28] R. Stürmer, M. Breuer, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 104–111.
- [29] G. Antranikian, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, *54*, 1202–1206.
- [30] P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 201–214.
- [31] J. A. Kovacs, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 825–848.
- [32] K. H. Hopmann, F. Himo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1406–1412.
- [33] A. Miyanaga, S. Fushinobu, K. Ito, T. Wakagi, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2001**, *288*, 1169–1174.
- [34] K. H. Hopmann, J.-D. Guo, F. Himo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4850–4856.



- [35] L. Heinrich, A. Mary-Verla, Y. Li, J. Vaissermann, J. C. Chottard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2203–2206.
- [36] J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3553–3554.
- [37] L. A. Tyler, J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5751–5761.
- [38] H. Petzold, J. Xu, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3008–3011.
- [39] M. Topolski, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5588–5594.
- [40] L. Katz, L. S. Karger, W. Schroeder, M. S. Cohen, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1380–1402.
- [41] W. Banße, E. Ludwig, U. Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, A. Lehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1275–1281.
- [42] N. K. Singh, D. K. Singh, J. Singh, *Indian J. Chem. Sect. A* **2001**, *40A*, 1064–1069.
- [43] D. S. Kalinowski, P. C. Sharpe, P. V. Bernhardt, D. R. Richardson, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 6212–6225.
- [44] K. A. Jensen, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 1097–1103.
- [45] W. Bauer, K. Kühlein in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Vol. 4 (Eds.: J. Houben, T. Weyl, E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, H. Kropf, K. H. Büchel), Thieme Stuttgart, 4th ed., **1952**, buch Thiocarbonsäure-hydrazide bzw. -S-ester-hydrazonide, p. 1291ff.
- [46] W. Reeve, W. R. Coley, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 444–449.
- [47] M. Mancka, *Dissertation*, Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät - Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.
- [48] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1635–1644.
- [49] W. Plass, A. Pohlmann, J. Rautengarten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4207–4210.
- [50] G. Rogez, E. Rivière, T. Mallah, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 283–290.
- [51] M. Schatz, M. Leibold, S. P. Foxon, M. Weitzer, F. W. Heinemann, F. Hampel, O. Walter, S. Schindler, *Dalton Trans.* **2003**, 1480–1487.

- [52] A. Roth, E. T. Spielberg, W. Plass, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4362–4364.
- [53] A. Roth, A. Buchhoz, M. Rudolph, E. Schuetze, E. Kothe, W. Plass, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 1571–1583.
- [54] W. Plass, A. Pohlmann, H.-P. Yozgatli, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 181–183.
- [55] W. Banske, E. Ludwig, E. Uhlemann, F. Weller, K. Dehnicke, W. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *613*, 36–44.
- [56] M. Farahbakhsh, H. Nekola, H. Schmidt, D. Rehder, *Chem. Ber. Recueil* **1997**, *130*, 1129–1133.
- [57] W. Maret, *Biochemistry* **2004**, *43*, 3301–3309.
- [58] A. Krezel, Q. Hao, W. Maret, *Arch. Biochem. Biophys.* **2007**, *463*, 188–200.
- [59] S. G. Bell, B. L. Vallee, *ChemBioChem* **2009**, *10*, 55–62.
- [60] J. M. Berg, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 925–932.
- [61] R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4434–4439.
- [62] T. I. Doukov, T. M. Iverson, J. Seravalli, S. W. Ragsdale, C. L. Drennan, *Science* **2002**, *298*, 567–572.
- [63] A. Roth, A. Buchholz, M. Gärtner, A. Malassa, H. Görls, G. Vaughan, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2009–2018.
- [64] A. Burkhardt, H. Görls, W. Plass, *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 1266–1277.
- [65] R. C. Coombes, J.-P. Costes, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L173–L174.
- [66] G. Fries, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1996**.
- [67] J. Rautengarten, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld, **1997**.
- [68] A. Pohlmann, *Dissertation*, Universität Siegen, **2002**.
- [69] D. Plaul, D. Geibig, H. Görls, W. Plass, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1982–1990.
- [70] W. Plass, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 221–229.

- [71] X. Xia, M. Verelst, J.-C. Daran, J.-P. Tuchagues, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2155–2157.
- [72] A. Müller, K. U. Johannes, W. Plass, H. Bögge, E. Krahn, K. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1765–1772.
- [73] S. Roy, T. N. Mandal, A. K. Barik, S. Pal, S. Gupta, A. Hazra, R. J. Butcher, A. D. Hunter, M. Zeller, S. K. Kar, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2603–2611.
- [74] B. Zhuang, P. Yu, L. Huang, L. He, G. Pan, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1425–1431.
- [75] N. Roy, S. Sproules, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2655–2663.
- [76] S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1693–1701.
- [77] L. Mechi, P. Siega, R. Dreos, E. Zangrando, L. Randaccio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2629–2638.
- [78] H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, A. Okada, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1999–2003.
- [79] Y. Deng, J. Liu, Q. Zhang, F. Li, Y. Yang, P. Li, J. Ma, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 433–437.
- [80] S. K. Dutta, S. Samanta, D. Ghosh, R. J. Butcher, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5555–5560.
- [81] G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 649–652.
- [82] R. Fu, S. Hu, X. Wu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9630–9640.
- [83] H. Bakirci, A. L. Koner, M. H. Dickman, U. Kortz, W. M. Nau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7400–7404.
- [84] F. Gándara, C. Fortes-Revilla, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9680–9687.
- [85] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 429–441.
- [86] D. Meyer, T. Leifels, L. Sbaragli, W. D. Woggon, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *338*, 372–377.

- [87] M. Rat, R. Alves de Sousa, J. Vaissermann, P. Leduc, D. Mansuy, I. Artaud, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *84*, 207–213.
- [88] L. Heinrich, Y. Li, J. Vaissermann, G. Chottard, J. C. Chottard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3526–3528.
- [89] C. Galvez, D. G. Ho, A. Azod, M. Selke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3381–3382.
- [90] I. Kung, D. Schweitzer, J. Shearer, W. D. Taylor, H. L. Jackson, S. Lovell, J. A. Kovacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8299–8300.
- [91] E. Bourlès, R. Alves de Sousa, E. Galardon, M. Selkti, A. Tomas, I. Artaud, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2466–2471.
- [92] E. Galardon, E. Bourles, I. Artaud, J.-C. Daran, P. Roussel, A. Tomas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4515–4522.
- [93] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telsler, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2308–2324.
- [94] J. Gracia-Mora, D. Díaz, *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 57–61.
- [95] M. G. Crestani, A. Arévalo, J. J. García, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 732–742.
- [96] R. M. Peck, R. K. Preston, H. J. Creech, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3984–3989.
- [97] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, P. Mirzaei, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4908–4914.
- [98] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 und SHELXL-97*, **1997**.
- [99] R. Sanz, R. Aguado, M. R. Pedrosa, F. J. Arnáiz, *Synthesis* **2002**, 856–858.
- [100] N. K. Singh, U. Sharma, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **1989**, *19*, 235–249.

# Anhang



# Angaben zu Kristallstrukturuntersuchungen

**Tabelle 10.1:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von SNtsalhyph (8).

Summenformel	$C_{15}H_{12}N_2OS$
Molmasse [g/mol]	268.33
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.06
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	704.09(2)
b [pm]	1385.75(7)
c [pm]	1480.12(7)
$\alpha$ [°]	62.632(2)
$\beta$ [°]	80.132(3)
$\gamma$ [°]	82.532(3)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.26136(9)
Z	8
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.413
F(000)	560
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.249
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.94 bis 27.45
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 8, -16 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 19$
gemessene Reflexe	5561
unabhängige Reflexe	4366 ( $R_{int} = 0.0242$ )
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.911
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0487 ; wR2 = 0.1259$

**Tabelle 10.2:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[V(\text{tsalhyph})_2]$  (**13**).

Summenformel	$C_{30}H_{24}N_4O_2S_2V$
Molmasse [g/mol]	587.59
Kristallgröße [cm]	0.03 x 0.03 x 0.03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a [pm]	1900.68(3)
b [pm]	1016.61(2)
c [pm]	2910.54(3)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	90.00
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	5.62389(15)
Z	8
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.388
F(000)	2424
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.536
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.38 bis 27.49
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 24, -12 \leq k \leq 13, -37 \leq l \leq 36$
gemessene Reflexe	6435
unabhängige Reflexe	4604 ( $R_{int} = 0.0724$ )
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.030
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0398 ; wR2 = 0.0808$



**Tabelle 10.3:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\{\text{Ni}(\text{tsalhyph})\}_2]$  (**16**).

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_2\text{S}_2$
Molmasse [g/mol]	654.07
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	2646.5(2)
b [pm]	817.53(6)
c [pm]	1337.49(9)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	113.972(4)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	2.6442(3)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.643
F(000)	1344
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	1.620
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.92 bis 27.47
Indexgrenzen	$-34 \leq h \leq 34, -10 \leq k \leq 10, -17 \leq l \leq 17$
gemessene Reflexe	3022
unabhängige Reflexe	2217 ( $R_{int} = 0.0491$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.003
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0342$ ; $wR2 = 0.0706$

**Tabelle 10.4:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltsc})\}_2] \cdot 2 \text{DMSO}$  (**18**).

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_2\text{S}_6$
Molmasse [g/mol]	720.33
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	1387.06(7)
b [pm]	2212.57(11)
c [pm]	1015.39(4)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	106.709(3)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.9846(2)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	2.209
F(000)	2568
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.736
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	1.79 bis 27.44
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 24, -12 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	6612
unabhängige Reflexe	4584 ( $R_{int} = 0.0865$ )
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.027
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0534 ; wR2 = 0.1207$

**Tabelle 10.5:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\{\text{Ni}(\text{tsaltbh})\}_2]$  (19).

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{S}_4$
Molmasse [g/mol]	686.19
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.03 x 0.03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	2876.4(5)
b [pm]	821.61(16)
c [pm]	1308.96(14)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	116.457(8)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.7694(8)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.646
F(000)	1408
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.691
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.93 bis 27.49
Indexgrenzen	$-31 \leq h \leq 37, -10 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	3079
unabhängige Reflexe	1179 ( $R_{int} = 0.2291$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.909
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0664 ; wR2 = 0.0862$

**Tabelle 10.6:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{Co}_4(\text{tsalhyph})_6] \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 0.75 \text{ H}_2\text{O} \cdot 0.25 \text{ EtOH} \cdot 0.25 \text{ CHCl}_3$  (**23**).

Summenformel	$\text{C}_{92.75}\text{H}_{82.25}\text{Cl}_{0.75}\text{Co}_4\text{N}_{12}\text{O}_9\text{S}_6$
Molmasse [g/mol]	1963.62
Kristallgröße [cm]	0.04 x 0.04 x 0.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	2504.10(11)
b [pm]	4271.34(15)
c [pm]	2227.36(10)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	115.857(3)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	21.4384(15)
Z	8
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.217
F(000)	8092
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.798
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	1.69 bis 27.47
Indexgrenzen	$-31 \leq h \leq 26, -53 \leq k \leq 47, -28 \leq l \leq 28$
gemessene Reflexe	23546
unabhängige Reflexe	10612 ( $R_{int} = 0.2006$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.039
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.1082 ; wR2 = 0.2694$

**Tabelle 10.7:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von [Co(tsal)<sub>3</sub>] (**26**).

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> CoO <sub>3</sub> S <sub>3</sub>
Molmasse [g/mol]	512.52
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a [pm]	852.75(3)
b [pm]	1918.90(9)
c [pm]	1362.92(7)
α [°]	90.00
β [°]	92.407(3)
γ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	2.22824(17)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.528
F(000)	1056
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.076
gemessener θ-Bereich [°]	2.60 bis 27.48
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 24, -17 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	5094
unabhängige Reflexe	2954 (R <sub>int</sub> = 0.0983)
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.938
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0479 ; wR2 = 0.0816

**Tabelle 10.8:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{Co}(\text{saltda})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (**28**).

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{O}_6\text{S}_3$
Molmasse [g/mol]	871.85
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.05
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$
a [pm]	1416.58(5)
b [pm]	1416.58(5)
c [pm]	3542.57(17)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	90.00
$\gamma$ [°]	120.00
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	6.1565(4)
Z	6
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.411
F(000)	2694
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.626
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.84 bis 27.50
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 18, -36 \leq l \leq 45$
gemessene Reflexe	3142
unabhängige Reflexe	2364 ( $R_{int} = 0.0907$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.033
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0607$ ; $wR2 = 0.1626$

**Tabelle 10.9:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{Co}(\text{H}^{\text{SO}_3}\text{tsalhyph})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**33**).

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{CoN}_4\text{O}_{9.5}\text{S}_2$
Molmasse [g/mol]	721.63
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	1426.97(10)
b [pm]	1761.91(11)
c [pm]	1284.29(10)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	103.393(3)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	3.1411(4)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.526
F(000)	1492
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.742
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.24 bis 27.47
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18$ , $-22 \leq k \leq 21$ , $-15 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	3587
unabhängige Reflexe	2641 ( $R_{int} = 0.0527$ )
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.010
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0524$ ; $wR2 = 0.1250$

**Tabelle 10.10:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{Fe}(\text{H}^{503}\text{tsalhyph})_2]$  (**35**).

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}_9\text{S}_2$
Molmasse [g/mol]	708.53
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [pm]	1433.78(5)
b [pm]	1775.92(6)
c [pm]	1284.48(5)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	104.131(2)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	3.1711(2)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.484
F(000)	1464
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.667
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.70 bis 27.48
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 18, -22 \leq k \leq 23, -15 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	3626
unabhängige Reflexe	2550 ( $R_{int} = 0.0598$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.039
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0506$ ; $wR2 = 0.1334$



# Abkürzungsverzeichnis

$\delta$ .....	chemische Verschiebung
$J$ .....	Kopplungskonstante
äq. ....	Äquivalent
$[D_1]CHCl_3$ .....	deutertes Chloroform
$[D_6]DMSO$ ....	deutertes Dimethylsulfoxid
$tBuOOH$ .....	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
M .....	mol/L
CV .....	Cyclovoltammetrie
Cys .....	Cystein
d .....	Dublett
DMF .....	Dimethylformamid
DMSO .....	Dimethylsulfoxid
EI .....	Elektronenstoßionisation
ESI .....	Elektronenspray-Ionisation
ESR .....	Elektronenspinresonanz
EtOH .....	Ethanol
FAB .....	Fast-Atom-Bombardment
GSH .....	Glutathion
HOX .....	hypohalogenige Säure
HPO .....	Haloperoxidase
IR .....	Infrarotspektroskopie
Kat .....	Katalysator
M .....	Übergangsmetall oder Molpeak
m .....	Multipllett
MeCN .....	Acetonitril
MeOH .....	Methanol
MS .....	Massenspektrometrie
MT .....	Metallothionein

---

NEt <sub>3</sub> .....	Triethylamin
NHasen .....	Nitrilhydratasen
NMR .....	Kernspinresonanzspektroskopie
OAT .....	Sauerstoffatomtransfer, Oxotransfer
OPPh <sub>3</sub> .....	Triphenylposphanoxid
PPh <sub>3</sub> .....	Triphenylposphan
SO .....	Sulfoxidation
SW .....	Square-Wave-Voltammetrie
t .....	Triplett
TMB .....	1,3,5-Trimethoxybenzol
TOF .....	turnover frequency/ umgesetzte Substratstoffmenge pro Katalysatorstoffmenge und Zeiteinheit
UV/Vis .....	Elektronenspektroskopie
V-HPO .....	Vanadium-Haloperoxidase
X <sup>-</sup> .....	Halogenid

# Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

---

(Susanne Kaiser)

Jena, 24. März 2010

---

# Curriculum Vitae

## Susanne Kaiser

Geboren am 24. Januar 1981  
Geburtsort Bad Salzungen (Thüringen)  
Familienstand Ledig

## Schulische Ausbildung

09/1987-07/1991 Besuch der Grundschule in Wiesenthal  
09/1991-06/1999 Besuch des Staatlichen Gymnasiums Bad Salzungen (heute Dr. Sulzberger Gymnasium); Abitur

## Hochschulausbildung

10/1999-12/2004 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena; Abschluss: Diplom-Chemikerin  
12/2003-12/2004 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Winfried Plass am Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
seit 04/2005 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Winfried Plass am Institut für Anorganische und Analytische Chemie

## Berufserfahrung

08/2002-10/2002 Praktikum im Leuchtstoffwerk Breitung  
07/2004 Tutor im Praktikum Anorganische Chemie II für Biochemiker  
seit 04/2005 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena; Betreuung von Seminargruppen im Praktikum und Seminar Anorganische Chemie II für Chemiker sowie von Studenten im Rahmen ihres Forschungspraktikums Bioanorganische bzw. Anorganische Chemie

---

(Susanne Kaiser)

Jena, 24. März 2010