

Synthese und Elektrochemische Untersuchung von 1,3-Dichalkogenolato-verbrückten [FeFe]-Hydrogenasemodellen



seit 1558

Dissertation

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

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

von Diplom-Chemiker Ralf Trautwein
geboren am 28.04.1984 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfgang Weigand, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Universität Koblenz-Landau
3. Prof. Dr. Georg Pohnert, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 22.04.2015

*Ich halte die Solar-Wasserstoff-Technologie für die am meisten
unterschätzte Zukunftsentwicklung.*

(Klaus Luft, *1941)

Gliederung

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Wasserstoff in Natur und Technik.....	1
1.2	Natürlich vorkommende Hydrogenasen	3
1.2.1	[Fe]-Hydrogenasen	4
1.2.2	[NiFe]-Hydrogenasen	5
1.2.3	[NiFeSe]-Hydrogenasen	7
1.2.4	[FeFe]-Hydrogenasen	8
1.2.4.1	Allgemeiner Aufbau	9
1.2.4.2	Redoxzustände des aktiven Zentrums	13
1.2.4.3	Modelle des aktiven Zentrums	19
1.2.4.3.1	Überblick	19
1.2.4.3.2	Erste Ansätze	20
1.2.4.3.3	Neuere Forschung.....	21
1.2.4.3.4	Hydroxyfunktionalisierte Hydrogenasemodelle.....	24
1.2.4.3.5	Selenhaltige Hydrogenasemodelle	26
1.2.4.4	Elektrochemie der [FeFe]-Hydrogenasemodelle.....	27
1.3	Motivation	30
2	Auswertung und Diskussion	33
2.1	Synthese der Liganden	33
2.1.1	Schwefelhaltige Liganden (1,2-Dithiolane und 1,3-Dithiole).....	33
2.1.1.1	2-Methyl-1,3-propandithiol (35)	34
2.1.1.2	4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (36)	35
2.1.1.3	4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (37)	35
2.1.1.4	4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (38) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (41)	37
2.1.1.5	4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (39) und 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (40).....	40
2.1.1.6	1,2-Dithiolan-4,4-dicarbonsäurediethylester (42)	42
2.1.1.7	4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolan (43).....	43
2.1.1.8	4,4-Bistetradecyloxymethyl-1,2-dithiolan (45) und 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (44)	45
2.1.2	Selenhaltige Liganden (1,2-Diselenolane)	46
2.1.2.1	4-Methyl-1,2-diselenolan (68) und 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (69).....	47
2.1.2.2	4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (70)	48
2.1.2.3	4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolan (71) und 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolan (72).....	50
2.1.2.4	8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (73).....	52
2.1.3	Weitere Liganden	54

2.1.3.1	4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolan (79) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decan (80).....	55
2.1.3.2	7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonan (78)	58
2.1.3.3	1,2-Dithia-5-azepan (81)	60
2.2	Synthese der [FeFe]-Hydrogenasemodelle	63
2.2.1	1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle	63
2.2.1.1	Propandithiolato-Komplex und methylsubstituierte Hydrogenasemodelle.....	64
2.2.1.2	Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle	69
2.2.1.3	Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle	71
2.2.1.4	Weitere schwefelhaltige Hydrogenasemodelle mit sauerstoffhaltigen Substituenten	77
2.2.1.5	Hydrogenasemodelle mit langkettigen Alkylsubstituenten.....	81
2.2.2	Reaktionen an ausgewählten 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodellen.....	83
2.2.2.1	Veresterung an den Seitenketten	83
2.2.2.2	Substitutionsreaktionen der Carbonylliganden.....	87
2.2.3	1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle	89
2.2.3.1	Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle	90
2.2.3.2	Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle	97
2.2.3.3	Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle	102
2.2.3.4	Weitere 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle.....	106
2.2.3.5	Weitere Hydrogenasemodelle.....	108
2.3	Elektrochemie der Modellsysteme	116
2.3.1	1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle	116
2.3.1.1	Elektrochemische Betrachtung in Abwesenheit eines Protonendonors	116
2.3.1.1.1	Pdt- und bdt-Hydrogenasemodell.....	116
2.3.1.1.2	Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle	119
2.3.1.1.3	Hydroxy- und methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle.....	123
2.3.1.1.4	Weitere 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle.....	129
2.3.1.2	Katalytische Wasserstoffentwicklung	130
2.3.1.2.1	Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle und pdt-Komplex.....	130
2.3.1.2.2	Hydroxy- und methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle.....	136
2.3.1.2.3	Weitere 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle.....	139
2.3.2	1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle	142
2.3.2.1	Elektrochemische Betrachtungen in Abwesenheit eines Protonendonors.....	142
2.3.2.2	Katalytische Wasserstoffentwicklung	145
2.3.3	Elektrochemische und katalytische Eigenschaften weiterer Hydrogenasemodelle	148
2.3.3.1	Hydrogenasemodell 104	148
2.3.3.2	Hydrogenasemodelle 112 und 113	151
2.3.3.3	Hydrogenasemodell 116	154
3	Zusammenfassung	158
4	Experimenteller Teil.....	168
4.1	Allgemeine Anmerkungen	168
4.2	Synthese der Liganden	170

4.2.1	Vorstufen der Liganden	170
4.2.1.1	1,3-Dichlor-2-methylpropan (47)	170
4.2.1.2	1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (49)	170
4.2.1.3	2-Methyl-1,2,3-tris(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (53), 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-bis(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (51) und 1,2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (52).....	171
4.2.1.4	5,5-Bis(brommethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (56)	172
4.2.1.5	1,3-Dibrom-2-methoxymethyl-2-hydroxymethyl-propan (57)	173
4.2.1.6	1,3-Dibrom-2,2-bis(methoxymethyl)-propan (58)	174
4.2.1.7	2,2-Bis(hydroxymethyl)-malonsäurediethylester (60)	174
4.2.1.8	2,2-Bis(toluen-4-sulfonyloxymethyl)-malonsäurediethylester (61).....	175
4.2.1.9	2,2-Bis(tetradecyl)-malonsäurediethylester (62)	175
4.2.1.10	15,15-Bis(hydroxymethyl)-nonacosan (63).....	176
4.2.1.11	15,15-Bis(iodmethyl)-nonacosan (64).....	176
4.2.1.12	15,15-Bis(acetylthiomethyl)-nonacosan (65) und 15-Iodmethyl-15-acetylthiomethyl-nonacosan (66)	177
4.2.1.13	2,2-Bis(brommethyl)-1- ^t butyldimethylsilyloxymethyl-3-methoxymethyl-propan (76)	178
4.2.1.14	5-Brommethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (82) und 5,5-Bis(acetylthiomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (83).....	179
4.2.1.15	5-Selenocyanatomethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (84).....	180
4.2.1.16	Bis-(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid (86).....	181
4.2.2	Schwefelhaltige Liganden	181
4.2.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 1,2-Dithiolan-Derivate (AAV 1)	181
4.2.2.2	2-Methyl-1,3-propanedithiol (35)	181
4.2.2.3	4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (36)	182
4.2.2.4	4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (37) und 6-Hydroxymethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrathiepan (54)	182
4.2.2.5	4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (38).....	183
4.2.2.6	4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (39).....	184
4.2.2.7	4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (40)	184
4.2.2.8	8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (41).....	185
4.2.2.9	1,2-Dithiolan-4,4-dicarbonsäurediethylester (42)	185
4.2.2.10	4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolan (43).....	186
4.2.2.11	4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (44), 4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (45) und Ditetradecyl-disulfid (67)	187
4.2.3	Selenhaltige Liganden	188
4.2.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 1,2-Diselenolan-Derivate (AAV 2)	188
4.2.3.2	4-Methyl-1,2-diselenolan (68).....	189
4.2.3.3	4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (69)	189
4.2.3.4	4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (70) und 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (74).....	190
4.2.3.5	4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolan (71).....	191
4.2.3.6	4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolan (72)	191
4.2.3.7	8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (73).....	192
4.2.4	Weitere Liganden	193

4.2.4.1	4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolan (79).....	193
4.2.4.2	8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decan (80).....	193
4.2.4.3	7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.4]nonan (78).....	194
4.2.4.4	1,2-Dithia-5-azepan (81).....	195
4.3	Synthese der Hydrogenasemodelle	196
4.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der [FeFe]-Hydrogenasemodelle ausgehend vom Trieisendodecacarbonyl (AAV 3).....	196
4.3.2	1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle	196
4.3.2.1	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ CH ₂] (3).....	196
4.3.2.2	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ CH(CH ₃)] (87).....	197
4.3.2.3	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂] (13).....	197
4.3.2.4	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OH)(CH ₃)] (27).....	198
4.3.2.5	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OH) ₂] (88).....	198
4.3.2.6	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OCH ₃)(CH ₂ OH)] (89).....	199
4.3.2.7	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OCH ₃) ₂] (90) und ([Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OCH ₃) ₂]) ₂ (96).....	200
4.3.2.8	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(C ₅ H ₁₀ O ₂)] (91).....	201
4.3.2.9	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(COOEt) ₂] (92) und [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ CH(C(O)OEt)] (98).....	201
4.3.2.10	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(C ₁₄ H ₂₉) ₂] (93).....	202
4.3.2.11	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉)(CH ₂ OH)] (94).....	203
4.3.2.12	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉) ₂] (95).....	204
4.3.2.13	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OC(O)CH ₃) ₂] (100) und [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OC(O)CH ₃)(CH ₂ OH)] (101).....	204
4.3.2.14	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OC(O)C ₁₅ H ₃₁) ₂] (102) und [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OC(O)C ₁₅ H ₃₁)(CH ₂ OH)] (103).....	205
4.3.2.15	[Fe(CO) ₃][Fe(PPh ₃)(CO) ₂][(μ-SCH ₂) ₂ C(CH ₂ OH) ₂] (104).....	207
4.3.3	1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle	208
4.3.3.1	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ CH ₂] (30).....	208
4.3.3.2	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ CH(CH ₃)] (105).....	208
4.3.3.3	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂] (106).....	209
4.3.3.4	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ C(CH ₂ OH)(CH ₃)] (107).....	209
4.3.3.5	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ C(CH ₂ OH) ₂] (108).....	210
4.3.3.6	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ C(CH ₂ OCH ₃)(CH ₂ OH)] (109).....	211
4.3.3.7	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ C(CH ₂ OCH ₃) ₂] (110).....	211
4.3.3.8	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ C(C ₅ H ₁₀ O ₂)] (111).....	212
4.3.4	Weitere Hydrogenasemodelle.....	213
4.3.4.1	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-S ₂ (C ₆ H ₄))] (34).....	213
4.3.4.2	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂)(μ-SeCH ₂)C(C ₅ H ₁₀ O ₂)] (112).....	213
4.3.4.3	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂)(μ-SeCH ₂)C(CH ₂ OH) ₂] (113).....	214
4.3.4.4	[Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-TeCH ₂) ₂ C(C ₅ H ₁₀ O ₂)] (114).....	214
4.3.4.5	[Fe(CO) ₃] ₂ [C ₈ H ₁₄ O ₂ Se] (116).....	215
5	Literaturverzeichnis	217
6	Anhang.....	234
6.1	Cyclovoltammogramme ausgewählter Hydrogenasemodelle.....	234
6.2	Kristallografische Daten	240

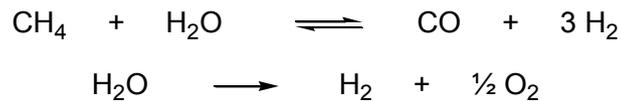
Gliederung

6.3	Abkürzungsverzeichnis	250
6.4	Verzeichnis der Abbildungen	253
6.5	Verzeichnis der Schemata.....	257
6.6	Verzeichnis der Tabellen	258
6.7	Verzeichnis der Gleichungen.....	259
6.8	Lebenslauf	260
6.9	Publikationen und Präsentationen.....	262
6.10	Danksagung.....	263
6.11	Selbstständigkeitserklärung	265

1 Einleitung und Motivation

1.1 Wasserstoff in Natur und Technik

Elementarer Wasserstoff wurde erstmals im Jahre 1766 von CAVENDISH bei der Reaktion von Säuren mit Metallen erhalten und genauer untersucht.^[1] Bis zur heutigen Zeit hat er sich zu einer essentiellen Grundchemikalie der chemischen Industrie entwickelt, was auch durch die Etablierung einer Vielzahl von Verfahren zu seiner Herstellung aus verschiedensten Ausgangsstoffen belegt wird. So kann dieser unter Nutzung von fossilen Energieträgern wie Methan (Erdgas) erhalten werden, aber auch die elektrolytische Wasserspaltung stellt eine Alternative dar (Gleichung 1).^[1-4]



Gleichung 1: Ausgewählte Darstellungswege für elementaren Wasserstoff.

Ein Großteil des Wasserstoffs wird heutzutage aus fossilen Quellen erzeugt, was jedoch diverse Probleme mit sich bringt. Einerseits ist diese Art der Wasserstoffproduktion streng mit dem Ausstoß des Treibhausgases CO₂ gekoppelt, andererseits sind die fossilen Quellen begrenzt und die Förderung ist aufgrund immer schlechterer Zugänglichkeit der neu erschlossenen Lagerstätten mit steigendem finanziellen und materiellen Aufwand verbunden.^[3,4]

Neben der Verwendung des Wasserstoffs für chemisch-synthetische Prozesse (ein Großteil des Wasserstoffs wird für die NH₃-Produktion benötigt)^[5] besitzt der Wasserstoff hohes Potential zur energetischen Nutzung. Gerade dies wird in Zeiten des wachsenden Umweltbewusstseins und der zunehmenden Rohstoffverknappung eine treibende Kraft zur Ausbildung einer „Wasserstoffwirtschaft“ und den damit verbundenen steigenden Verbrauch an Wasserstoff bedingen. Gegenüber den bisher genutzten fossilen Energiequellen besitzt Wasserstoff den entscheidenden Vorteil, dass bei seiner Verbrennung (sowohl direkt oder in Brennstoffzellen) lediglich das Reaktionsprodukt Wasser entsteht und somit kein Beitrag zur Verstärkung des Treibhauseffektes stattfindet.^[6,7] Ein weiterer Vorteil des Wasserstoffs ist der hohe Energiegehalt. Bei der

Verbrennung von einem Kilogramm wird eine Energie von etwa 142 MJ frei, was deutlich mehr ist als bei anderen Brennstoffen.^[8,9]

Aufgrund des steigenden Wasserstoffbedarfs als Energieträger bietet sich die schon im Vorfeld erwähnte elektrolytische Herstellung an. Obwohl dieser Prozess energetisch sehr aufwendig ist, bildet er dennoch einen interessanten und vielversprechenden Ansatzpunkt. Viele der etablierten Energieerzeugungsformen aus erneuerbaren Quellen (Windkraft, Wasserkraft, Geothermie oder Photovoltaik) liefern als Produkt elektrische Energie. Diese lässt sich aber relativ schlecht in größeren Umfang speichern und der Transport über längere Distanzen ist mit nicht unerheblichen Verlusten verbunden. Um diese Probleme zu umgehen kann die elektrische Energie direkt am Ort der Erzeugung aus dem nahezu unbegrenzt vorkommenden Wasser in Wasserstoff durch Elektrolyse umgewandelt werden und liegt somit in einer speicherbaren und besser transportierbaren Form vor.^[9]

Für die technische Umsetzung der elektrolytischen Wasserzersetzung wird ein Katalysator benötigt, um die bei Wasserzersetzung auftretende Überspannung und die damit einhergehenden elektrischen Verluste möglichst gering zu halten und das Verfahren so effektiv wie möglich zu gestalten. Platin stellt hierbei eine sehr gute Lösung dar, jedoch ist dieses Edelmetall teuer und die Verfügbarkeit ist auch hier, ähnlich den fossilen Energieträgern, limitiert.^[10]

Auch in der Natur spielt Wasserstoff eine wichtige Rolle. Vermutlich als Relikt einer wasserstoffreichen Atmosphäre der Urzeit besitzen auch heutzutage diverse einzellige Organismen die Fähigkeit, Wasserstoff zu metabolisieren und für ihre Energiegewinnung zu nutzen.^[11,12] Dabei kommt der an sich recht einfach anmutenden Reaktion (Gleichung 2) eine besondere Bedeutung zu.



Gleichung 2: Gleichgewicht zwischen elementarem Wasserstoff und Protonen.

Wie auch im großtechnischen Prozess zur katalytischen Wasserstoffherstellung ist gleichfalls ein Katalysator essentiell. Diese Rolle wird in diesen Organismen von den sogenannten Hydrogenasen übernommen. Darunter versteht man in Mikroorganismen vorkommende Enzyme, welche die oben erwähnte Reaktion sowohl unter Wasserstoffverbrauch als auch unter Wasserstofffreisetzung katalysieren. Viele dieser Enzyme zeigen darüber hinaus eine erstaunlich hohe Aktivität. Ein Molekül der aus *Desulfovibrio desulfuricans* isolierbaren Hydrogenase ist in der Lage, unter bestimmten

Bedingungen 9000 Moleküle Wasserstoff pro Sekunde zu produzieren.^[13,14] Für andere aus natürliche Quellen isolierte Hydrogenasen werden sogar Werte für die TOF (turnover frequency) bis zu 21000 s^{-1} diskutiert.^[15]

Je nach Hydrogenasetyp sind im aktiven Zentrum Metallionen wie Eisen oder Nickel enthalten. Neben der hohen Aktivität ist dies ein weiterer Grund, weshalb diese Enzyme so interessant bezüglich der katalytischen Wasserstoffproduktion oder auch der katalytischen Wasserstoffoxidation sind. Ihr Einsatz bietet eine Möglichkeit, den Gebrauch der teuren Edelmetallkatalysatoren zu umgehen und günstige sowie in ausreichender Menge vorhandene Metalle zu nutzen.^[16,17]

Deshalb ist das umfassende Gebiet der Hydrogenasen ein aktuelles Thema der chemischen Forschung mit dem Ziel, geeignete Katalysatoren zu entwickeln und in technischen Prozessen zur Anwendungsreife zu bringen. Dabei müssen jedoch Probleme wie die bei fast allen Hydrogenasen mehr oder minder ausgeprägte Sauerstoffempfindlichkeit sowie die fehlende Stabilität besonders bei erhöhten Temperaturen noch minimiert werden. Ansatzpunkte liegen hierbei bei der Modifizierung und Charakterisierung der natürlich vorkommenden Hydrogenasen sowie bei der Synthese geeigneter Modellsysteme.

1.2 Natürlich vorkommende Hydrogenasen

Schon Anfang des letzten Jahrhunderts konnten Organismen identifiziert werden, welche Wasserstoff in ihren Stoffwechsel involvieren.^[18-23] Als Folge davon prägten STEPHENSEN und STICKLAND im Jahre 1931 den Begriff „Hydrogenase“.^[24] Seitdem konnte eine Vielzahl weiterer Organismen isoliert werden, die diese Metalloenzyme enthalten. Klassifiziert werden diese entsprechend ihres aktiven Zentrums, wobei die in Tabelle 1 aufgeführten vier Hydrogenastypen unterschieden werden.^[11,25]

Im Nachfolgenden werden die einzelnen Hydrogenasetypen genauer betrachtet. Dabei gilt den [FeFe]-Hydrogenasen besonderes Interesse, da sie den zentralen Punkt in dieser Forschungsarbeit darstellen.

Tabelle 1: Übersicht über die natürlich vorkommenden Hydrogenasen.

Typ	Vorkommen	Lokalisierung
[Fe]-H ₂ ase	methanogene Archaeen	Cytoplasma
[NiFe]-H ₂ ase	anaerob photosynthesebetreibende Bakterien, Cyanobakterien	membrangebunden, Cytoplasma, Periplasma
[NiFeSe]-H ₂ ase	sulfatreduzierende Bakterien, methanogene Archaeen	membrangebunden, Cytoplasma
[FeFe]-H ₂ ase	photosynthesebetreibende Bakterien, anaerob fermentative Bakterien, Cyanobakterien, Grünalgen, Protozoen	membrangebunden, Cytoplasma, Periplasma, Chloroplasten, Hydrogenosome

1.2.1 [Fe]-Hydrogenasen

Diese einfachste Gruppe der Hydrogenasen kann in einigen anaerob lebenden, methanbildenden Archaeen gefunden werden und katalysiert die reversible Reduktion von Methenyltetrahydromethanopterin mit H₂ zu Methyltetrahydromethanopterin und einem Proton.^[26-28] Die letztgenannte Reaktion stellt einen Zwischenschritt bei der Reduktion von CO₂ zu Methan in diesen Organismen dar.^[29]

Lediglich ein einzelnes Eisenatom bildet das aktive Zentrum, dessen Koordinationsumgebung aus einer Thiolatgruppe eines Cysteins, eine als zweizähliger Ligand fungierende 2-Acylmethyl-6-pyridinol-Einheit und zwei CO-Liganden besteht. Die sechste freie Koordinationsstelle ist vermutlich mit einem Wassermolekül als Ligand besetzt, was bisher aber noch nicht vollständig nachgewiesen ist (Abbildung 1).^[30-34]

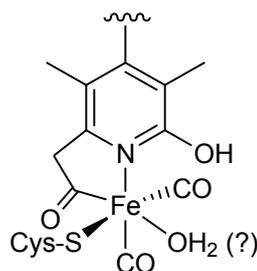


Abbildung 1: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums der [Fe]-Hydrogenase nach [35].

1.2.2 [NiFe]-Hydrogenasen

Im Gegensatz zu den [Fe]-Hydrogenasen besteht das aktive Zentrum dieses Hydrogenasetyps aus einer heterobimetallischen Einheit, welche sowohl ein Eisen- als auch ein Nickelion enthält. In Abbildung 2 ist das aktive Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase dargestellt.^[36,37]

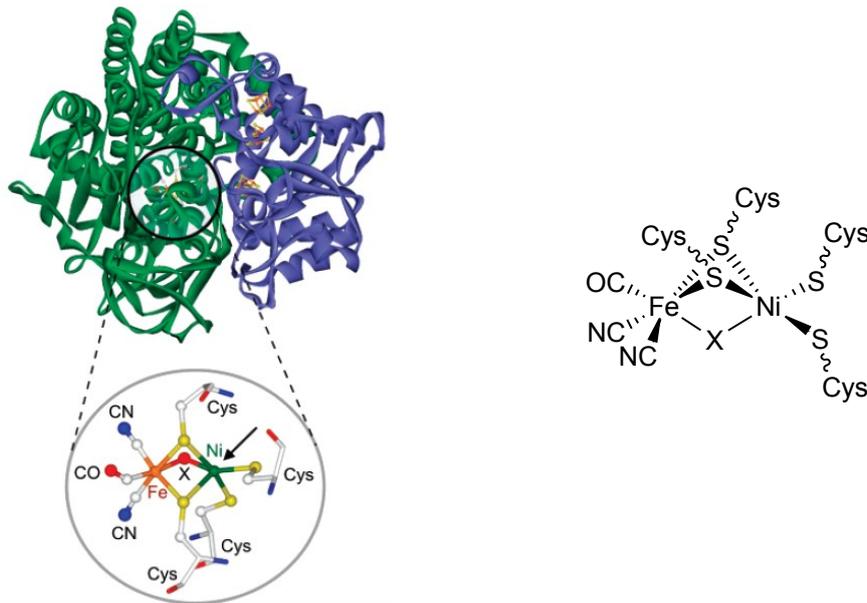


Abbildung 2: Links: Struktur der [NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas*. Der vergrößerte Bereich entspricht dem aktiven Zentrum.^[36,37] Rechts: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums.

Die beiden Metallzentren sind über zwei Thiolatgruppen von zwei Cysteineinheiten verbunden. Zwei weitere Cysteinliganden (ebenfalls über ihre Thiolatgruppen gebunden) sind am Nickelzentrum in terminaler Position koordiniert, welches weiterhin eine freie Koordinationsstelle, die für die Bindung eines Wasserstoffmoleküls und der daraus resultierenden katalytischen Aktivität essentiell ist, aufweist. Im Gegensatz zum Nickelatom sind am Eisenatom kleine anorganischen Liganden wie CO und CN⁻ koordiniert.^[38-40] Bezüglich der Koordinationssphäre ergibt sich demzufolge für das Eisen eine verzerrt oktaedrische Umgebung und für das Nickel eine verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden.

Je nach den Bedingungen während der Isolation der Enzyme aus den Mikroorganismen kann der dritte verbrückende Ligand (in Abbildung 2 als „X“ gekennzeichnet) variieren. So können unter aeroben Bedingungen die inaktiven, oxidierten Zustände der [NiFe]-Hydrogenasen isoliert werden, in denen der verbrückende Ligand eine Oxo-, Hydroxo- oder Peroxogruppe darstellt.^[29,36,41-43] Die aktive, reduzierte Form dagegen wird unter anaeroben Bedingungen erhalten oder kann auch durch Reduktion der durch

Sauerstoffspezies verbrückten Enzyme generiert werden.^[29,44-48] Hier wird die Anwesenheit eines verbrückenden Hydrids oder das Fehlen des dritten verbrückenden Liganden X angenommen.^[49,50] Je nach Oxidationszustand der Hydrogenase liegt der Ni-Fe-Abstand im Bereich von etwa 2,5 Å (reduzierter Zustand) bis hin zu 2,9 Å (oxidiertes Zustand).^[29]

Insgesamt sind 11 verschiedene Redoxzustände dieser Hydrogenaseklasse bekannt.^[51] Allen ist jedoch die Butterfly-Anordnung der $\{\text{Ni}(\mu\text{-SCys})_2\text{Fe}\}$ -Einheit, die verzerrt quadratisch-planare Anordnung der vier Cystein-Liganden um das Nickelzentrum sowie das $\{\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2\}$ -Motiv gemeinsam. Eine Ausnahme bildet jedoch die [NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F, bei der die Anwesenheit eines SO-Liganden anstelle von CO diskutiert wird.^[52]

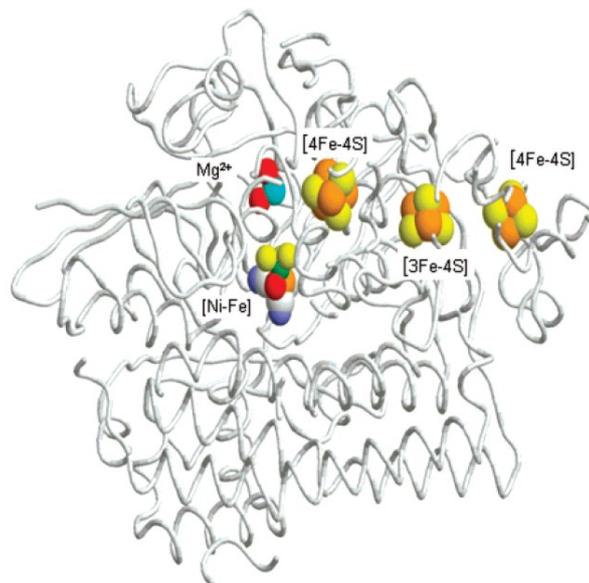


Abbildung 3: Darstellung der [NiFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio gigas*.^[51] Die annähernd lineare Anordnung der verschiedenen [FeS]-Cluster als Verbindung zwischen dem aktiven Zentrum und der Moleküloberfläche ist hervorgehoben.

Wie schon aus Abbildung 2 ersichtlich wird, ist das aktive Zentrum der dargestellten [NiFe]-Hydrogenase tief in einem Proteingerüst eingebettet, das aus einer kleineren und einer größeren Untereinheit besteht. Das aktive Zentrum an sich befindet sich in der kleineren Untereinheit, wohingegen die größere Untereinheit noch eine Reihe von Eisen-Schwefel-Clustern in nahezu linearer Anordnung enthält. Diese sind in der Reihenfolge [4Fe-4S] - [3Fe-4S] - [4Fe-4S] positioniert und dienen dem Elektronentransport zwischen dem aktiven Zentrum und der Moleküloberfläche (Abbildung 3).^[36,37] Weiterhin sind für die katalytische Aktivität des Enzyms ein Kanal für den Protonentransport sowie ein Kanal, der den ungehinderten Transport von Wasserstoff gewährleisten muss,

essentiell.^[52,53] Auf diesen Sachverhalt wird in nachfolgenden Kapiteln noch genauer eingegangen.

Im Vergleich zu den [Fe]-Hydrogenasen, deren katalytische Wasserstoffoxidation nur unter Substratbeteiligung abläuft, können die [NiFe]-Hydrogenasen die reversible Reaktion zwischen Protonen, Elektronen und Wasserstoff direkt katalysieren. Dabei weisen sie eine hohe Effektivität bezüglich der Wasserstoffoxidation auf, was sie für effiziente Anwendungen unter H₂-Verbrauch wie die Brennstoffzellentechnik interessant machen könnte.^[54]

1.2.3 [NiFeSe]-Hydrogenasen

Eine weitere Gruppe von Hydrogenasen, deren aktives Zentrum sich von den [NiFe]-Hydrogenasen durch den Austausch eines terminalen Cysteins durch Selenocystein unterscheidet, sind die [NiFeSe]-Hydrogenasen (Abbildung 4). Bezüglich der Gesamtstruktur beider Enzyme sind jedoch nur geringe Unterschiede feststellbar, sodass die [NiFeSe]-Hydrogenasen auch als Untergruppe der [NiFe]-Hydrogenasen betrachtet werden können.^[47]

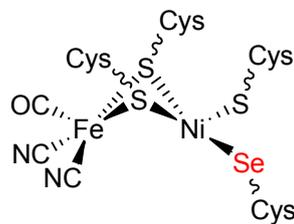


Abbildung 4: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums (reduzierte Spezies) des Bakteriums *Desulfovibrio baculatum* nach [47,55].

Obwohl die chemischen Eigenschaften von Schwefel und Selen recht ähnlich sind, zeigen sich jedoch größere Unterschiede zwischen beiden Hydrogenasegruppen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität. Ob dies jedoch nur auf den Austausch der beiden Chalkogene zurückzuführen ist, ist bisher nicht vollständig geklärt. Auch die Proteinumgebung um das aktive Zentrum kann darauf einen Einfluss haben.^[56,57] Wie bereits erwähnt, erfolgt der Elektronentransport zwischen aktivem Zentrum und Moleküloberfläche über eine Reihe von Eisen-Schwefel-Clustern. Bei den [NiFeSe]-Hydrogenasen sind dies drei [4Fe-4S]-Cluster, wobei eine [3Fe-4S]-Einheit wie bei den [NiFe]-Hydrogenasen nicht präsent ist.^[47]

Hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften weisen die [NiFeSe]-Hydrogenasen eine höhere Aktivität für die H₂-Produktion im Gegensatz zur H₂-Oxidation auf, zeigen eine deutlich höhere Sauerstofftoleranz als die meisten [NiFe]-Hydrogenasen und darüber hinaus sind sie wesentlich einfacher vom oxidierten inaktiven Zustand in den reduzierten aktiven Zustand zu überführen.^[55,58-61] Als möglicher Grund für die höhere Aktivität bezüglich der H₂-Produktion wird der unterschiedliche pK_S-Wert des Selenocysteins diskutiert.^[55] So beträgt dieser 5,2 im Falle von SeCys im Gegensatz zu 8,0 für das SCys.^[62] Bedingt durch die höhere Acidität des SeCys würde dieses bereitwilliger ein Proton an einen an der Reaktion beteiligten Akzeptor abgeben und somit eine höhere Aktivität aufweisen.^[55] Über ähnliche Beobachtungen bezüglich höherer Redoxaktivität wurden auch schon für andere selenhaltige Enzyme berichtet.^[63,64]

1.2.4 [FeFe]-Hydrogenasen

Obwohl die Hydrogenaseaktivität schon seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt war, blieb die Zusammensetzung dieser Enzyme lange ein Rätsel. In den 50er Jahren, bedingt durch immer bessere Möglichkeiten der Isolierung der freien Enzyme aus den Organismen, war allgemein anerkannt, dass Eisen sowie SH-Gruppen (bzw. ihre deprotonierten Pendants) essentielle Bestandteile sein müssen, jedoch nicht in welcher Anordnung diese vorliegen.^[65,66] Ständige Verbesserung bezüglich der Isolierungsmethoden sowie die Nutzung von EPR-, UV/Vis- sowie Mössbauer-spektroskopischer Techniken in Verbindung mit der immer genaueren Bestimmung des Eisengehaltes führten dazu, dass ab etwa der 1980er Jahre über die Anwesenheit von [4Fe-4S]-Clustern in dieser Enzymgruppe diskutiert wird.^[65,67] Weiterhin lieferten Raman-spektroskopische Untersuchungen erste Hinweise auf einen [2Fe-2S]-Cluster in dieser Enzymklasse.^[68] Noch genauere Ergebnisse bezüglich der Struktur und der Koordinationsumgebung des Eisens konnten durch Nutzung der IR-Spektroskopie erhalten werden, welche das Vorhandensein von CO- und CN-Liganden im Enzym bestätigte.^[69] Den entscheidenden Einfluss zur vollständigen Strukturaufklärung lieferte jedoch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, welche letztendlich das Aussehen des aktiven Zentrums sowie dessen Proteinumgebung offenbarte.^[70,71]

Im Vergleich zu den [NiFe]-Hydrogenasen weisen die [FeFe]-Hydrogenasen eine deutlich höhere Aktivität hinsichtlich der Protonenreduktion auf, weshalb diese häufig an Metabolismusprozessen beteiligt sind, die unter H_2 -Freisetzung verlaufen.

1.2.4.1 Allgemeiner Aufbau

Wie schon aus der systematischen Bezeichnung sowie aus dem früher gebräuchlichen Namen "Fe-only-Hydrogenasen" dieses Hydrogenasetyps hervorgeht, ist die Beteiligung anderer Metalle bezüglich der katalytischen Aktivität auszuschließen. Alle bisher gefundenen [FeFe]-Hydrogenasen weisen ein fast identisches katalytisches Zentrum auf.^[51] Um den Aufbau genauer zu beschreiben dient hier stellvertretend die aus *Desulfovibrio desulfuricans* isolierte Hydrogenase, welche in Abbildung 5 dargestellt ist.

Das aktive Zentrum, oftmals auch als H-Cluster bezeichnet, besteht aus einer [2Fe-2S]- und einer [4Fe-4S]-Untereinheit, welche über ein Cystein miteinander verbunden sind, wobei die [2Fe-2S]-Einheit als eigentliches Zentrum der Wasserstoffentwicklung angesehen wird.^[71,72] Der enthaltene [4Fe-4S]-Cluster ist in Analogie zu den in den anderen Hydrogenasetypen (mit Ausnahme der [Fe]-Hydrogenasen) aufgebaut und ist neben dem verbrückenden Cystein noch durch drei weitere Cystein-Liganden koordiniert.

Die [2Fe-2S]-Einheit des aktiven Zentrums bildet eine Butterfly-artige Anordnung und zeigt eine recht einzigartige Koordinationsumgebung. Ähnlich zu den [NiFe]-Hydrogenasen sind auch hier kleine „anorganische“ Liganden wie CO und CN^- zu finden, wobei jedes Eisenatom sowohl ein CO als auch ein CN^- trägt.^[69,73] Darüber hinaus fungiert ein drittes CO als verbrückender oder semi-verbrückender Ligand, welcher aber je nach Redoxzustand des Enzyms auch eine terminale Position einnehmen kann. Zwischen den CN^- -Liganden und den Aminosäureresten in der Proteinumgebung kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wohingegen sich die CO-Liganden in einer hydrophoben Umgebung befinden.^[71]

Am distalen (bezüglich des kubanartigen [4Fe-4S]-Clusters) Eisenatom ist darüber hinaus eine freie Koordinationsstelle zu finden, welche Voraussetzung für die katalytische Aktivität ist und als Bindungsstelle für eine mögliche hydrogenische Spezies (H^+ , H , H_2) dient. Diese kann aber auch durch Lösungsmittelmoleküle (Wasser oder auch OH^-) besetzt sein.^[74]

Wie aus Abbildung 5 ersichtlich wird, ist zwischen den beiden Eisenatomen der [2Fe-2S]-Einheit eine Dithiolato-Brücke zu finden. Es war lange Zeit unklar, ob es sich bei dem Linker zwischen den Schwefelatomen um ein Propylengruppe handelt oder ob der

Brückenkopf (in Abbildung 5 als „X“ gekennzeichnet) ein weiteres Heteroatom wie Stickstoff oder Sauerstoff beinhaltet. Genauere Untersuchungen zeigen jedoch, dass der Brückenkopf aus einer NH-Gruppe gebildet wird.^[75-78] Diese kann im katalytischen Prozess als Protonendonator oder -Akzeptor fungieren und macht die Anwesenheit wahrscheinlicher als einen Propandithiolato-Liganden (pdt).

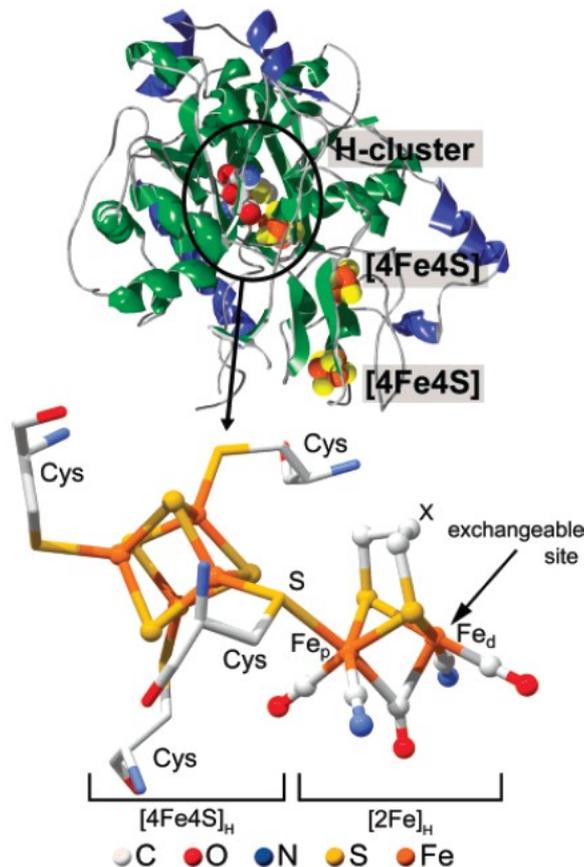
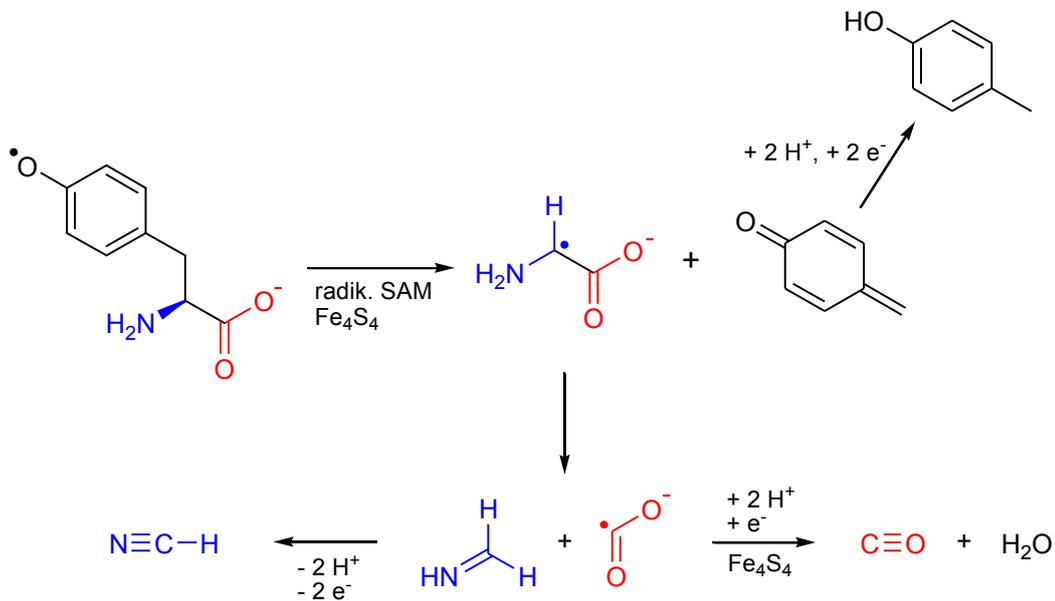


Abbildung 5: Darstellung der Hydrogenase aus *Desulfovibrio desulfuricans* und dessen aktives Zentrum (auch als H-Cluster bezeichnet) im aktiven, oxidierten Zustand (Abbildung entnommen aus [79]).

Aus der Anwesenheit dieser für biologische Systeme ungewöhnlichen Liganden wie CO, CN⁻ oder auch der Dithiolato-Einheit ergibt sich die Frage, über welche Biosynthesewege diese hergestellt werden. Allgemein ist zu sagen, dass an der Ausbildung der aktiven Enzyme über 15 weitere Proteine beteiligt sind.^[80-82] Für die Synthese des Dithiolato-Liganden ist das Maturase-Protein HydE erforderlich, allerdings steht noch nicht fest, welche Substrate dafür genutzt werden.^[83] Besser untersucht ist die Biosynthese der kleinen anorganischen Liganden CO und CN⁻. Hierzu dient Tyrosin als Ausgangsstoff, welches mittels HydG sowohl in CO als auch in CN⁻ umgewandelt werden kann (siehe auch Schema 1).^[84-86] Diese wird durch die radikalische SAM-Domäne des HydG homolytisch zu einem Glycyl-Radikal und (nach anschließender Reaktion mit H⁺ und e⁻) *p*-Kresol gespalten. Das Glycyl-Radikal kann wiederum zu H₂C=NH und einer

radikalischen CO₂-Spezies zerfallen, wobei Ersteres als Precursor für die HCN-Synthese dienen und Letzteres in einer metallvermittelten Reaktion zu CO reduziert werden kann. Die in Schema 1 angedeuteten [4Fe-4S]-Cluster sind Bestandteil des HydG und stellen somit ein mögliches Reaktionszentrum der metallvermittelten Reduktion dar.^[83]



Schema 1: Postulierter Mechanismus zur Biosynthese der anorganischen Liganden CO und CN⁻, aus [83].

Neben dem H-Cluster sind im Enzym zwei weitere kubanartig aufgebaute [4Fe-4S]-Cluster enthalten, welche für den Elektronentransfer zwischen aktivem Zentrum und Enzymumgebung zuständig sind.^[79] Die Anzahl der zusätzlichen [4Fe-4S]-Cluster kann je nach Organismus, aus dem sie isoliert wurden, variieren. So weist die [FeFe]-Hydrogenase aus *Clostridium pasteurianum* drei [4Fe-4S]-Cluster und zusätzlich noch einen weiteren [2Fe-2S]-Cluster auf, bei einigen Algenarten sind jedoch keine zusätzlichen Eisen-Schwefel-Cluster im Enzym zu finden.^[70,87-89]

Sowohl das aktive Zentrum als auch die [4Fe-4S]-Cluster sind tief in einer Proteinmatrix eingebettet. Diese besteht aus einer kleinen Untereinheit mit etwa 11 kDa und einer größeren Untereinheit von etwa 42 kDa.^[71]

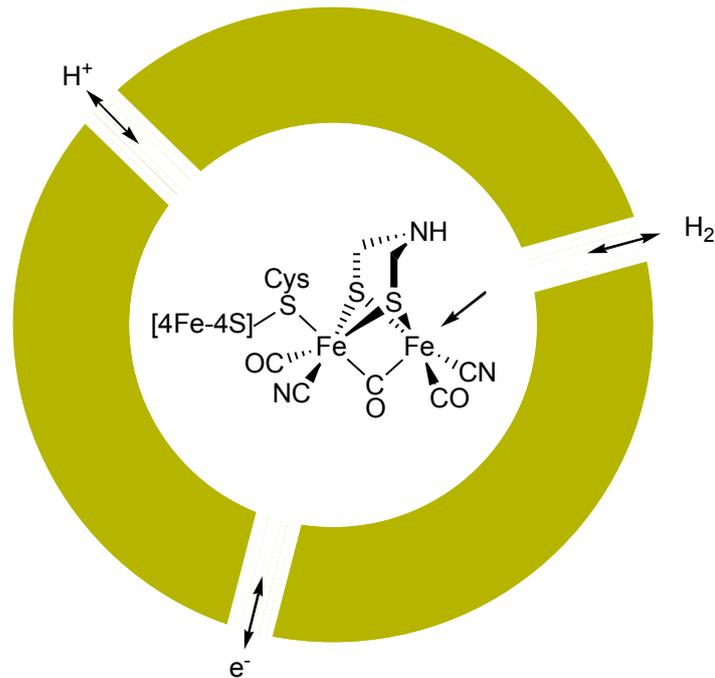


Abbildung 6: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums in der Proteinmatrix (olivgrün) mit den angedeuteten Transportwegen für Elektronen, Protonen sowie molekularen Wasserstoff. Der Transportweg des Wasserstoffs endet an der „freien“ Koordinationsstelle (mit dem Pfeil angedeutet).^[6,90]

Um die Enzymaktivität zu gewährleisten und aufrechtzuerhalten muss der ungehinderte Austausch von Protonen, Wasserstoff und auch Elektronen zwischen aktivem Zentrum und Moleküloberfläche gewährleistet werden (siehe auch Abbildung 6). Letzteres wird, wie schon im Vorfeld erwähnt, durch die Anordnung der [4Fe-4S]-Cluster realisiert. Zum Transport von Wasserstoff geht aus Untersuchungen hervor, dass sich zwischen Oberfläche des Enzyms und H-Cluster ein hydrophober Kanal befindet. Dieser endet an der variierbaren (freien) Koordinationsstelle des distalen Eisenions und weist etwa einen Durchmesser von $0,75 \text{ \AA}$ auf. Wenn eine gewisse Flexibilität der Proteinumgebung vorausgesetzt wird, ist dieser Kanal für den Wasserstofftransport (Durchmesser eines H_2 -Moleküls etwa 1 \AA) geeignet.^[71,91-93] Aber auch andere Moleküle wie Kohlenmonoxid oder Sauerstoff gelangen so an das aktive Zentrum, was im ersten Fall zu einer Inhibierung durch Koordination des CO und im zweiten Fall zur Oxidation führt.^[6,51,65,94-96]

Der Transport von Protonen verläuft über eine Aneinanderreihung von Aminosäuren, welche als Protonenrelay zwischen aktivem Zentrum und Enzymoberfläche agieren.^[71,75,97] An diesem Protonentransport können Aminosäuren wie Cystein, Glutaminsäure, Lysin, Threonin und Serin beteiligt sein, aber auch im Enzym eingeschlossene Wassermoleküle tragen dazu bei (Abbildung 7).^[70,71]

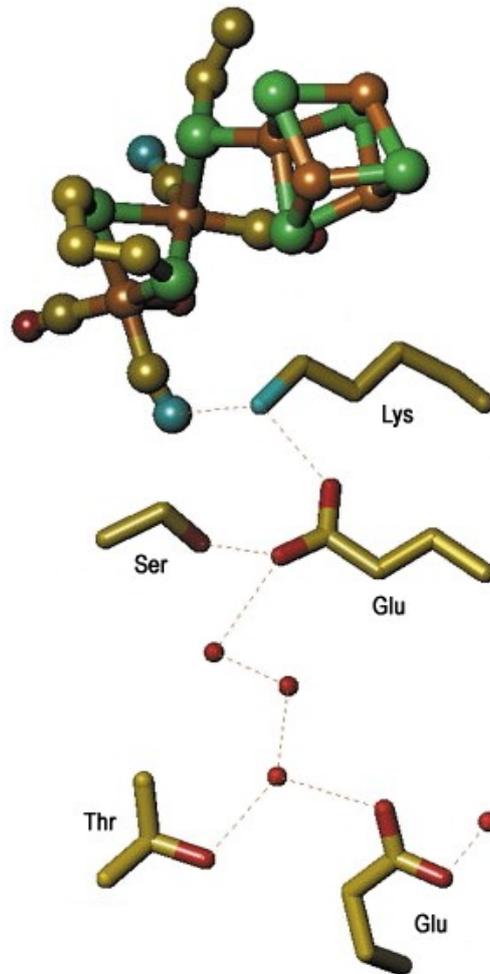
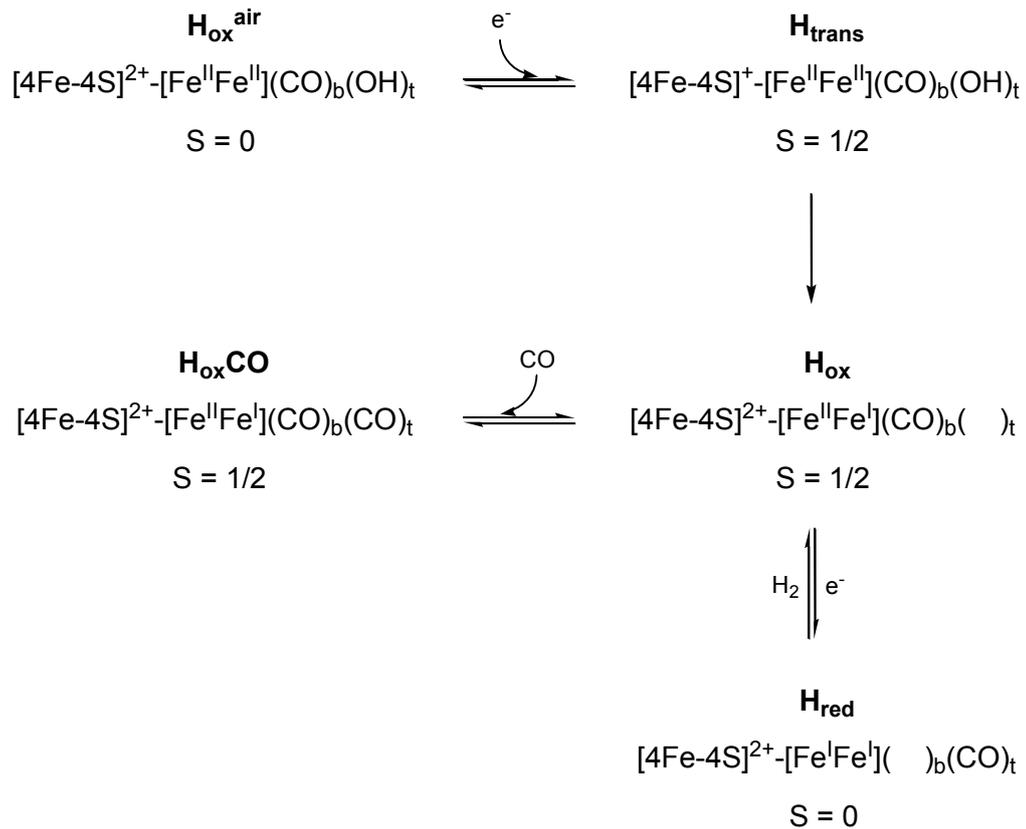


Abbildung 7: Möglicher Protonentransportweg in der Hydrogenase von *Desulfovibrio desulfuricans* aus [71]. Oben ist das aktive Zentrum dargestellt, im unteren Bereich die an dem Transport beteiligten Aminosäuren und deren Anordnung im Enzym. Die roten Kugeln stellen Wassermoleküle dar.

1.2.4.2 Redoxzustände des aktiven Zentrums

Das aktive Zentrum kann analog zu den [NiFe]-Hydrogenasen verschiedene elektronische Zustände einnehmen, welche jedoch nicht so komplex ausgebildet sind wie bei diesen. Es können im Wesentlichen fünf verschiedene Redoxzustände unterschieden werden, welche mittels diverser spektroskopischer Methoden wie IR, EPR und Mössbauer untersucht werden können.^[79] Eine kurze Übersicht der fünf wichtigsten Zustände ist in Schema 2 dargestellt.

Im Nachfolgenden sollen die einzelnen elektronischen Zustände, welche durch Redox Titration der [FeFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio vulgaris* gewonnen wurden, genauer diskutiert werden.^[98]



Schema 2: Mögliche Redoxzustände des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenasen nach [79] und die jeweiligen Spinzustände, welche mittels EPR-Spektroskopie detektiert werden können. Weiterhin ist die veränderliche Koordinationsumgebung (Wechsel zwischen terminalen und verbrückenden CO sowie Besetzung der „freien“ Koordinationsstelle) dargestellt.

Durch Isolierung des Enzyms unter aeroben Bedingungen liegt es im inaktiven, doppelt oxidierten H_{ox}^{air} -Zustand vor und zeigt aufgrund des Gesamtspins von $S = 0$ kein EPR-Signal. Ein von PATIL beobachtetes EPR-Signal ist jedoch auf das Vorhandensein von [3Fe-4S]-Clustern zurückzuführen, welche auf die oxidative Zerstörung des Enzyms zurückzuführen sind.^[98] In diesem Zustand ist die „freie“ beziehungsweise austauschbare Koordinationsstelle mit einem OH^- -Liganden besetzt und es tritt ein verbrückendes CO auf. Bei der reduktiven Aktivierung wird bei einem Potential von etwa -110 mV (bezüglich NHE) ein Übergangszustand H_{trans} erreicht, welcher einen Gesamtspin von $S = 1/2$ aufweist und durch ein EPR Spektrum mit $g = 2,06; 1,96$ und $1,89$ gekennzeichnet ist. Diesem Übergangszustand wird die Reduktion des [4Fe-4S]-Subclusters des aktiven Zentrums mit einer resultierenden Gesamtladung von +1 zugeordnet. Mit fortschreitender Verringerung des Potentials wird bei etwa -300 mV der aktive oxidierte Zustand H_{ox} beobachtet, welcher ebenfalls einen Gesamtspin von $S = 1/2$ aufweist und durch g-Werte von 2,10; 2,04 und 2,00 charakterisiert werden kann. Dieses EPR-Spektrum ist für die meisten Hydrogenasen charakteristisch und strukturell durch den Verlust des OH^- -Liganden gekennzeichnet. Unter Wasserstoffatmosphäre wird bei weiterer Reduktion bei etwa -320 mV der

reduzierte Zustand H_{red} des aktiven Zentrums erreicht, welcher sich jedoch durch seinen Gesamtspin von $S = 0$ jeglicher Möglichkeit zur EPR-Untersuchung entzieht. Kennzeichnend für diesen Zustand ist eine Veränderung des Koordinationsmodus des verbrückenden CO-Liganden hin zu einer terminalen Position, jedoch unter Erhaltung des „rotated state“ (siehe auch Schema 4).^[79,98,99]

Der letzte bisher außer Acht gelassene Zustand $H_{\text{ox}}\text{CO}$ resultiert aus der Inaktivierung der Hydrogenasen durch Kohlenmonoxid. Dieses kann an der austauschbaren Koordinationsstelle binden, jedoch besteht auch die Möglichkeit dieses wieder unter Lichteinwirkung abzuspalten.^[69,79,94,100,101] Durch den Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ ist auch hier eine eindeutige Charakterisierung mittels ESR-Spektroskopie möglich.

Tabelle 2: CO-Valenzschwingungen der wichtigsten Redoxzustände der [FeFe]-Hydrogenase aus *Desulfovibrio desulfuricans*. Die kursiv aufgeführten Wellenzahlen beschreiben ein verbrückendes CO, der unterstrichene Wert beschreibt das zusätzlich koordinierte labil gebundene CO.^[37,102]

Redoxzustand	CO-Valenzschwingungen in cm^{-1}
$H_{\text{ox}}^{\text{air}}$	2007, 1983, <i>1848</i>
H_{trans}	1993, 1977, <i>1836</i>
H_{ox}	1965, 1940, <i>1802</i>
$H_{\text{ox}}\text{CO}$	<u>2016</u> , 1971, 1963, <i>1810</i>
H_{red}	1965, 1916, 1894

Es wird diskutiert, dass der über das Cystein-Thiolat angebundene [4Fe-4S]-Cluster seine Gesamtladung von +2 (mit Ausnahme des Übergangszustandes) beibehält und somit keine Redoxübergänge verzeichnet.^[103] Neuere Erkenntnisse zeigen jedoch, dass die Rolle des [4Fe-4S]-Clusters im Redoxprozess bisher unterschätzt wurde und auch dieser in den Vorgang durch Änderung seiner Oxidationszustände eingreift. So kann durch eine weitere reversible Ein-Elektronen-Reduktion des H_{red} -Zustandes ein „super reduced“-Zustand (H_{sred}) erreicht werden, welcher durch einen einfach positiv geladenen [4Fe-4S]-Cluster ($[4\text{Fe-4S}]^+$) gekennzeichnet ist.^[99,104,105] Weiterhin werden auch für den als bisher inaktiv betrachteten $H_{\text{ox}}\text{CO}$ -Zustand elektronische Übergänge beschrieben.^[106] Dieser kann durch einen reduktiven Ein-Elektronen-Prozess in einen $H_{\text{red}}\text{CO}$ -Zustand überführt werden (dieser ist ebenfalls durch einen $[4\text{Fe-4S}]^+$ -Cluster gekennzeichnet), welcher durch eine weitere Ein-Elektronen-Reduktion in Verbindung mit dem Verlust des zusätzlichen Carbonylliganden in den „super reduced“-Zustand (H_{sred}) übergeht. Eine reversible

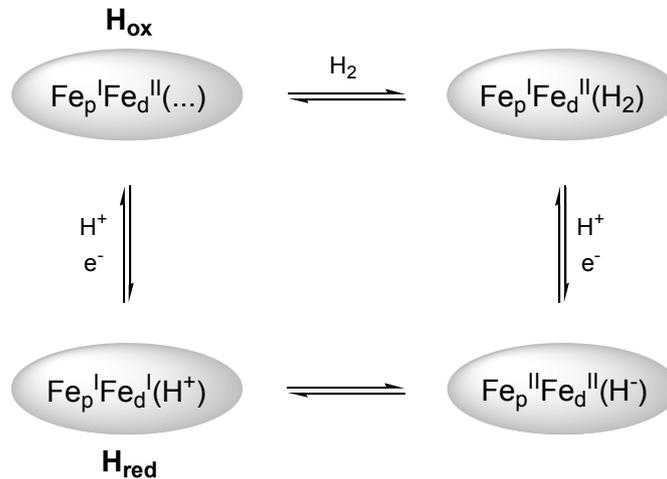
Oxidation dieses Zustandes generiert den katalytisch aktiven H_{red} -Zustand.^[106] Die hier beschriebenen neu beobachteten Redoxvorgänge laufen dabei in einem Potentialbereich von etwa -470 bis -500 mV ab.^[106]

Für ein besseres Verständnis des katalytischen Prozesses und seiner Zustände sind die Oxidationsstufen der Eisenionen, insbesondere des [2Fe-2S]-Clusters, essentiell (Schema 2 und 3). Sowohl CO als auch CN^- weisen ein starkes Ligandenfeld auf und bedingen einen low-spin Zustand beider Eisenzentren.^[103] Unter diesen Bedingungen ist ein Fe^{II} -Kern diamagnetisch, wohingegen Fe^{I} und Fe^{III} paramagnetisch sind. Aus Mössbauer-Messungen deutet sich jedoch an, dass es sich bei H_{red} entweder um eine $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ - oder $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies handelt.^[107] Aus ENDOR- und HYSCORE-Messungen geht eindeutig hervor, dass das proximale Eisen paramagnetisch sein muss, was für eine $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies spricht.^[79] Weiterhin zeigen IR-Untersuchungen, dass während der Änderung des Redoxzustandes im katalytischen Prozess die Oxidationsstufe des proximalen Eisenions unverändert bleibt.^[100,102] Die Valenzschwingungen für das an diesem Eisen gebundene CO bleiben im H_{ox} , H_{red} und $H_{\text{ox}}\text{CO}$ unverändert, obwohl diese recht sensibel auf Veränderung der Elektronendichte am Metallzentrum reagieren (siehe auch Tabelle 2). So muss der Oxidationsstufenwechsel des distalen Eisenzentrums für die katalytische Aktivität verantwortlich sein. Unter Einbeziehung der ESR-Ergebnisse lässt sich somit zusammenfassend sagen, dass im H_{ox} -Zustand (und somit auch $H_{\text{ox}}\text{CO}$) eine $\text{Fe}_p^{\text{I}}\text{Fe}_d^{\text{II}}$ - und im H_{red} eine $\text{Fe}_p^{\text{I}}\text{Fe}_d^{\text{I}}$ -Konfiguration vorliegt.^[79] Für die unter aeroben Bedingungen isolierten Hydrogenasen, welche sich im $H_{\text{ox}}^{\text{air}}$ befinden, ergibt sich dementsprechend eine Oxidationsstufe von +II für beide Eisenionen. Diese experimentell erfassten Daten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den aus DFT-Rechnungen an Modellverbindungen erhaltenen Ergebnissen.^[108,109]

Hinsichtlich der bisher nicht genannten Zustände der Hydrogenasen, welche aus der Reduktion des $H_{\text{ox}}\text{CO}$ und des H_{red} hervorgehen, wird nachfolgender Sachverhalt beobachtet: Für den $H_{\text{red}}\text{CO}$ -Zustand betragen die Oxidationsstufen der Eisenionen des [2Fe-2S]-Clusters +II und +I, wohingegen im „super reduced“-Zustand (H_{sred}) beide Eisenionen des [2Fe-2S]-Clusters eine Oxidationsstufe von +I aufweisen.^[106]

Der in Schema 3 dargestellte postulierte vereinfachte katalytische Mechanismus ergibt sich aus Kombination der oben diskutierten Spektroskopiemethoden. Es wird vermutet, dass sowohl der Elektronentransport sowie auch der Protonentransport fast simultan ablaufen.^[37] Weitere wichtige Aspekte dieses vereinfachten Katalysezyklus, welche auch in der Synthese von Modellverbindungen Beachtung finden und für das Verständnis des

genauen Mechanismus von großer Bedeutung sind, sind das Auftreten von Hydridliganden sowie der strukturelle Wechsel eines CO-Liganden zwischen verbrückender und terminaler Position. Auch die Funktion des Dithiomethylamin-Liganden als protonierbare Einheit in unmittelbarer Nähe zum [2Fe-2S]-Zentrum und dessen potentielle Funktion als Protonenrelay ist ein nicht zu vernachlässigender Aspekt.



Schema 3: Postulierter vereinfachter katalytischer Mechanismus sowie die Änderung der Oxidationsstufen der Eisenzentren und die Besetzung der „freien“ Koordinationsstelle.^[37]

Sowohl die Aktivierung von H_2 als auch der umgekehrte Prozess (Reduktion von Protonen und Freisetzung von Wasserstoff) verlaufen nach einem heterolytischen Mechanismus, welcher hydridische als auch protonierte Intermediate aufweist (siehe Gleichung 3).^[51]

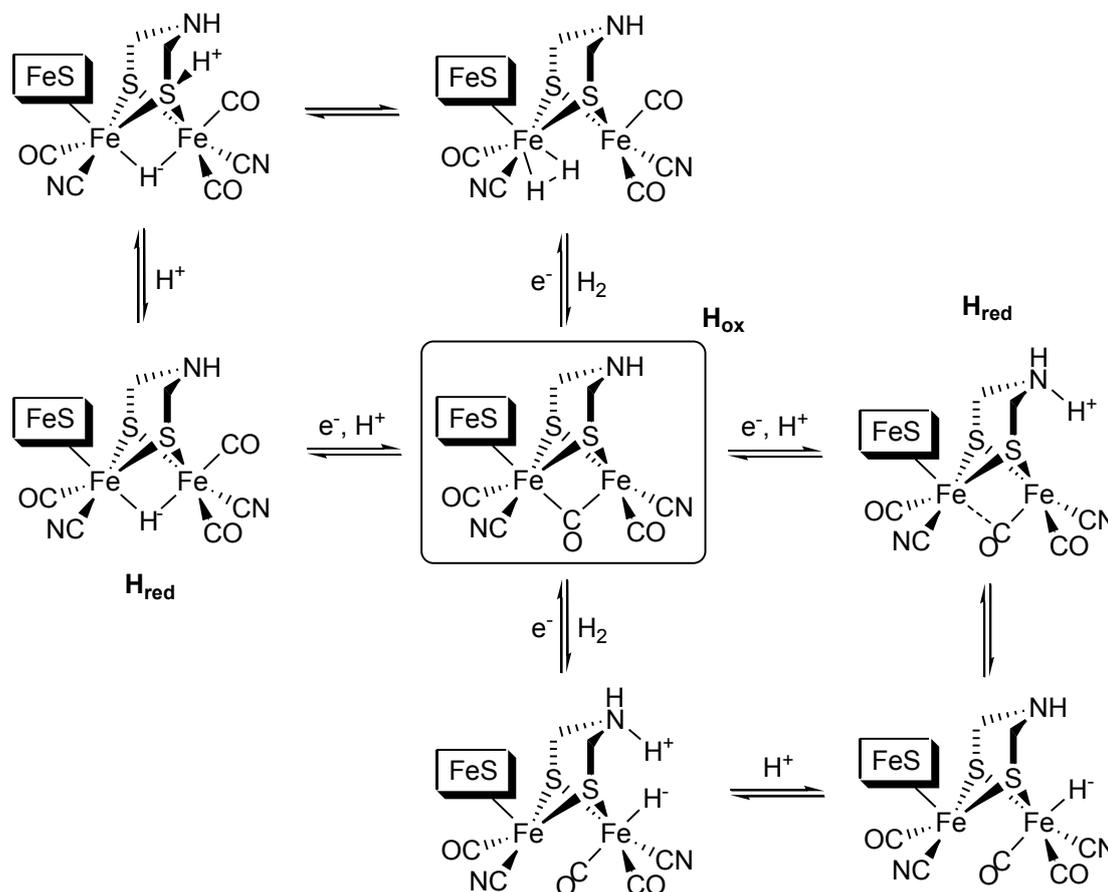


Gleichung 3: Heterolytische Wasserstoffaktivierung.

Wie aus Schema 4 ersichtlich wird, werden verschiedene Bindungsstellen von Protonen, Hydridliganden und Diwasserstoff diskutiert.^[51] Der in Schema 4 unten rechts dargestellte Weg verläuft über die Ausbildung eines terminalen Hydridliganden am distalen Eisenatom. Eine Protonierung des H_{ox} mit gleichzeitig einhergehender Übertragung eines Elektrons liefert ein $Fe^I Fe^I(H^+)$ -Intermediat, welches als isoelektronisch zu dem $Fe^II Fe^II(H^-)$ -Zustand angesehen werden kann.^[51] Für diesen Katalyseweg ist die Anwesenheit einer protonierbaren Gruppe (Aminfunktion der Dithiolato-Brücke) in unmittelbarer Nähe notwendig, denn diese muss den Protonentransport bezüglich des aktiven Zentrums lenken und im Falle der Wasserstoffaktivierung das bei der heterolytischen Spaltung anfallende Proton aufnehmen.^[75,91,108,110,111]

Im Gegensatz zu diesem Prozess kann die Katalyse auch am proximalen Eisenion stattfinden (Schema 4 oben links), was die Ausbildung eines verbrückenden

Hydridliganden beinhaltet. Die Anwesenheit einer als Protonenrelay fungierenden protonierbaren Gruppe in der Dithiolato-Brücke ist nicht notwendig, denn diese Funktion könnte von einer der Thiolatgruppen oder auch eines CN^- -Liganden übernommen werden.^[112-114]



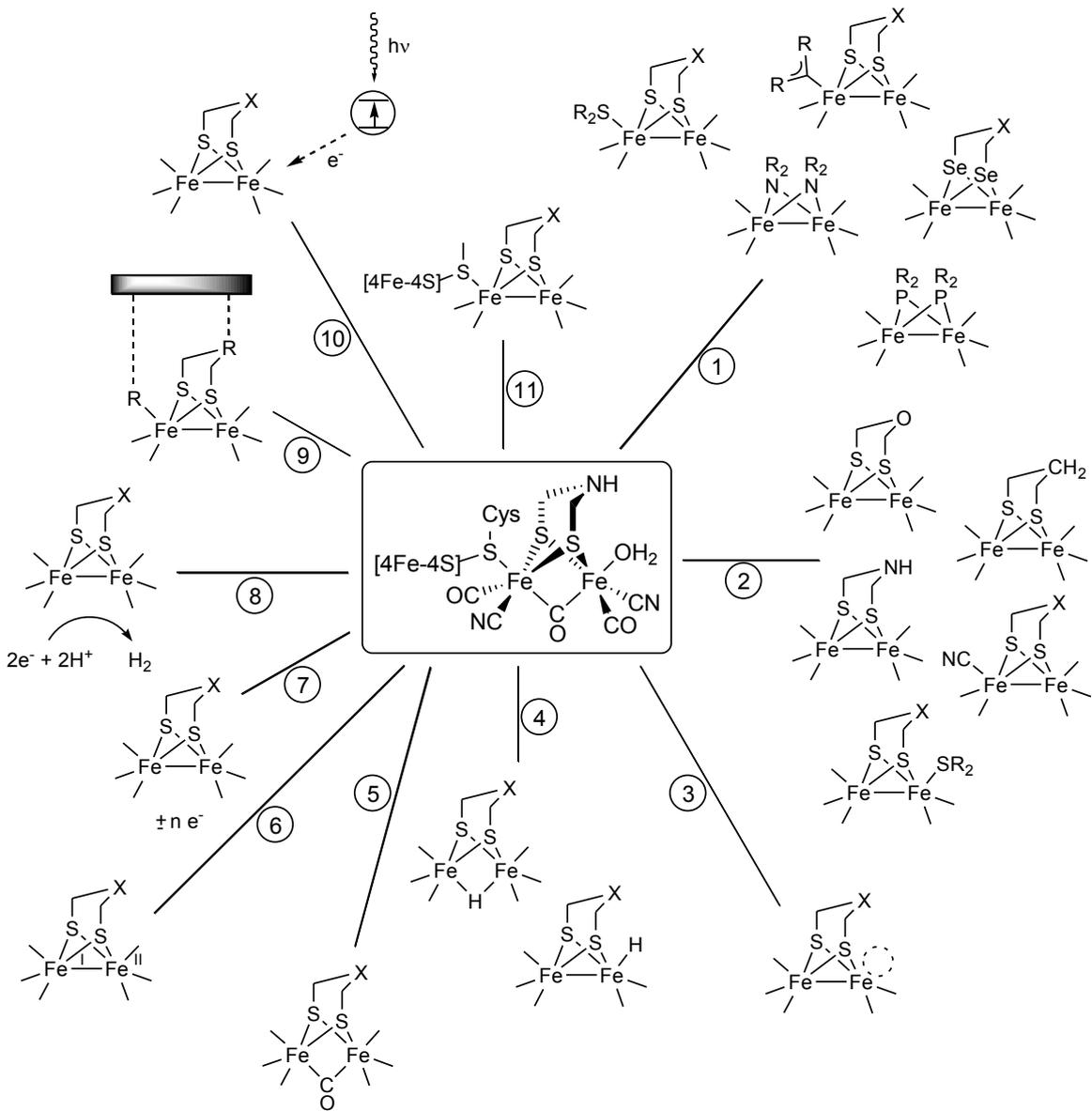
Scheme 4: Mögliche postulierte Katalysemechanismen, welche sowohl terminal koordinierte Hydride (unten rechts) als auch verbrückend koordinierte Hydride (oben links) einbeziehen. Die formalen Oxidationsstufen des Wasserstoffs sind angegeben.^[51,99]

Obwohl beide Mechanismen aufgrund ähnlicher berechneter Energiebarrieren denkbar sind, gibt es doch deutliche Hinweise darauf, dass der Mechanismus unter Beteiligung eines terminalen Hydrids abläuft.^[112,115,116] So zeigt zum Beispiel der Kanal, welcher für den Transport von Wasserstoff zwischen Enzymoberfläche und aktivem Zentrum zuständig ist, direkt auf die „freie“ Koordinationsstelle des distalen Eisenatoms und dieses weist auch eine höhere Redoxaktivität während der Katalyse auf.^[71,91-93]

Unterstützt wird dies noch durch experimentelle Beobachtungen, dass Modellverbindungen mit terminalen Hydridliganden unter Einwirkung von Säure Wasserstoff entwickeln, wohingegen Komplexe mit verbrückenden Hydridliganden aufgrund höherer Stabilität unter diesen Bedingungen keine Wasserstoffentwicklung zeigen.^[51,117]

1.2.4.3 Modelle des aktiven Zentrums

1.2.4.3.1 Überblick



Schema 5: Mögliche Ansätze zur Synthese von Modellverbindungen. Aus Gründen der Übersicht sind die einzelnen Verbindungen nur vereinfacht dargestellt und die CO-Liganden weitestgehend nur angedeutet. 1: nicht-biologische Liganden, 2: Variation des [2Fe-2S]-Zentrums bzw. der Dithiolato-Brücke, 3: freie Koordinationsstellen, 4: hydridische Spezies, 5: verbrückende CO-Liganden, 6: unterschiedliche Oxidationszustände der Eisenzentren, 7: elektrochemische Eigenschaften, 8: katalytische Eigenschaften, 9: immobilisierte Modellsysteme, 10: Photochemie, 11: H-Cluster. Schema in Anlehnung an [29].

Zur Untersuchung der Hydrogenasen und zur Aufklärung des katalytischen Mechanismus gibt es mehrere Herangehensweisen. Zum Einen können funktionsfähige Enzyme aus natürlichen Quellen isoliert werden und durch immer besser werdende Messmethoden erforscht werden, zum Anderen können aber auch vereinfachte Modellsysteme synthetisiert werden. Diese können dann bezüglich definierter Eigenschaften variiert und bezüglich des Katalysemechanismus hin untersucht werden, welches als eines der

Hauptziele auf dem Gebiet der Hydrogenasenforschung angesehen werden kann. Zur mechanistischen Untersuchung werden Modellsysteme des aktiven Zentrums synthetisiert, welche sich nur leicht von dem natürlichen Vorbild abheben und biologisch relevante Liganden nutzen. Es gibt jedoch auch andere Modelle unter Nutzung abiologischer Komponenten. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit der Synthese von Systemen, welche gezielt die in der natürlichen Hydrogenase auftretenden katalytischen Zwischenstufen (hydridische Spezies, freie Koordinationsstellen oder auch verbrückende CO-Liganden) nachbilden. Eine allgemeine Übersicht ist in Schema 5 dargestellt.^[29]

1.2.4.3.2 Erste Ansätze

Die erste Verbindung ($[\text{Fe}_2(\text{SEt})_2(\text{CO})_6]$, Komplex **1** in Abbildung 8), welche die verzerrt tetraedrische Anordnung des $[2\text{Fe}-2\text{S}]$ -Zentrums präsentiert und zudem Carbonylliganden aufweist, wurde von REIHLEN sowohl durch die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Ethanthiol unter photochemischen Bedingungen als auch durch Reaktion von CO mit $\text{Fe}(\text{SEt})_2$ erhalten.^[118,119] Eine röntgenstrukturanalytische Aufklärung dieser Verbindung erfolgte erst später durch DAHL, der damit die Butterfly-artige Anordnung eindeutig belegen konnte.^[120] Jedoch geschah diese Synthese ohne jeglichen Zusammenhang zu den natürlich vorkommenden Hydrogenasen. Neben der Präparation von ähnlichen Systemen durch HIEBER^[121-124] und andere^[125,126] wurden auch erste Verbindungen synthetisiert, welche einen verbrückenden Dithiolato-Liganden enthalten (Komplexe **2** und **3**, Abbildung 8).^[127-130] Besonders erwähnenswert sei hierbei das Propandithiolato-Derivat **3**, welches sich später als Ausgangspunkt vieler theoretischer sowie praktischer Untersuchungen im Hinblick auf die $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenasen herausstellen sollte.

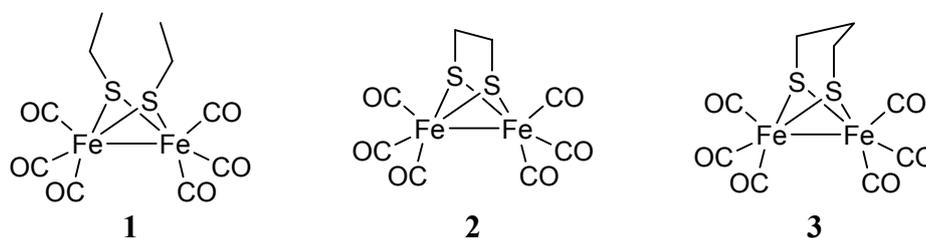


Abbildung 8: Erste Eisencarbonylkomplexe, welche die Strukturmerkmale der Hydrogenasen besitzen.

In den darauffolgenden Jahren wurde die Chemie der Eisencarbonyle maßgeblich von SEYFERTH geprägt, aber auch andere Arbeitsgruppen zeigten reges Interesse an der Untersuchung niedervalenter Eisencarbonyle, was sich in einer Vielzahl von Publikationen ausdrückte.^[131-176]

1.2.4.3.3 Neuere Forschung

Die Entschlüsselung des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenasen stellte einen Wendepunkt in der Eisencarbonylchemie dar. Während zu dieser Zeit ein sinkendes Interesse bezüglich dieses Forschungsgebietes zu beobachten war, führte die Strukturaufklärung der natürlich vorkommenden Enzyme zum Wiederaufleben dieser Chemie.^[6,11,29,37,51,74,177-196]

Jedoch veränderte sich die Herangehensweise für die Synthese der Eisencarbonylsysteme. Es wurden zielgerichtet Modellsysteme nach dem natürlichen Vorbild entwickelt, um den katalytischen Prozesses genauer zu untersuchen.^[197] Andererseits wurden bestimmte Struktureinheiten gezielt variiert und modifiziert, um einen besseren Einblick in die grundlegende Elektrochemie und deren Einflussfaktoren zu erhalten (siehe auch Schema 5).

Ein bedeutender Schritt in Richtung der Synthese von Verbindungen, welche eine größere Ähnlichkeit zu den natürlichen Hydrogenasen zeigen, war die Substitution zweier CO-Liganden durch CN⁻. Die Komplexe **4** und **5** (Abbildung 9) stellen die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar, welche durch Reaktion der entsprechenden Hexacarbonylsysteme mit (Et₄N)CN erhalten werden konnten.^[198-200]

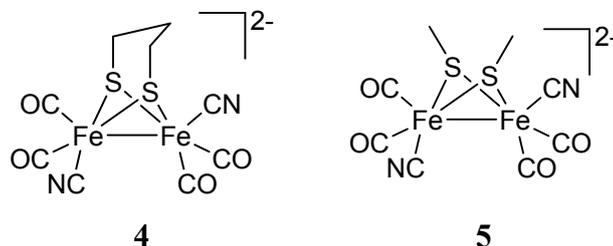


Abbildung 9: Anionische Hydrogenasemodelle, welche CN⁻-Liganden enthalten.

Interessanterweise werden unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis zwischen dem Hexacarbonylderivat und (Et₄N)CN unter den gegebenen Reaktionsbedingungen jeweils ausschließlich die doppelt substituierten Produkte erhalten, in dem jedes Eisenion jeweils ein Cyanidliganden trägt.^[200] Bedingt durch die negativen Ladungen weisen diese Komplexe eine gute Wasserlöslichkeit auf, sind jedoch deutlich empfindlicher gegenüber Sauerstoff.^[29]

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden vermehrt Modelle untersucht, welche unterschiedlichste Liganden an den Eisenzentren enthalten. Durch den Austausch der Carbonylliganden durch andere Systeme kann die Elektronendichte am Eisen variiert werden, was einerseits die Ausbildung von hydridischen Spezies begünstigen kann und andererseits Einfluss auf die elektrochemischen Potentiale hat. Als oft genutzte Liganden

haben sich dabei Phosphane^[149,201-203] (**6**), Carbene^[204,205] (**7**), Thioether^[206,207] (**8**), N-haltige Heterocyclen^[208-210] (**10**), Alkene^[211] (**11**), NO⁺^[212] (**9**) oder auch Isocyanide^[213,214] (**12**) erwiesen. Einige repräsentative Beispiele sind in Abbildung 10 aufgeführt.

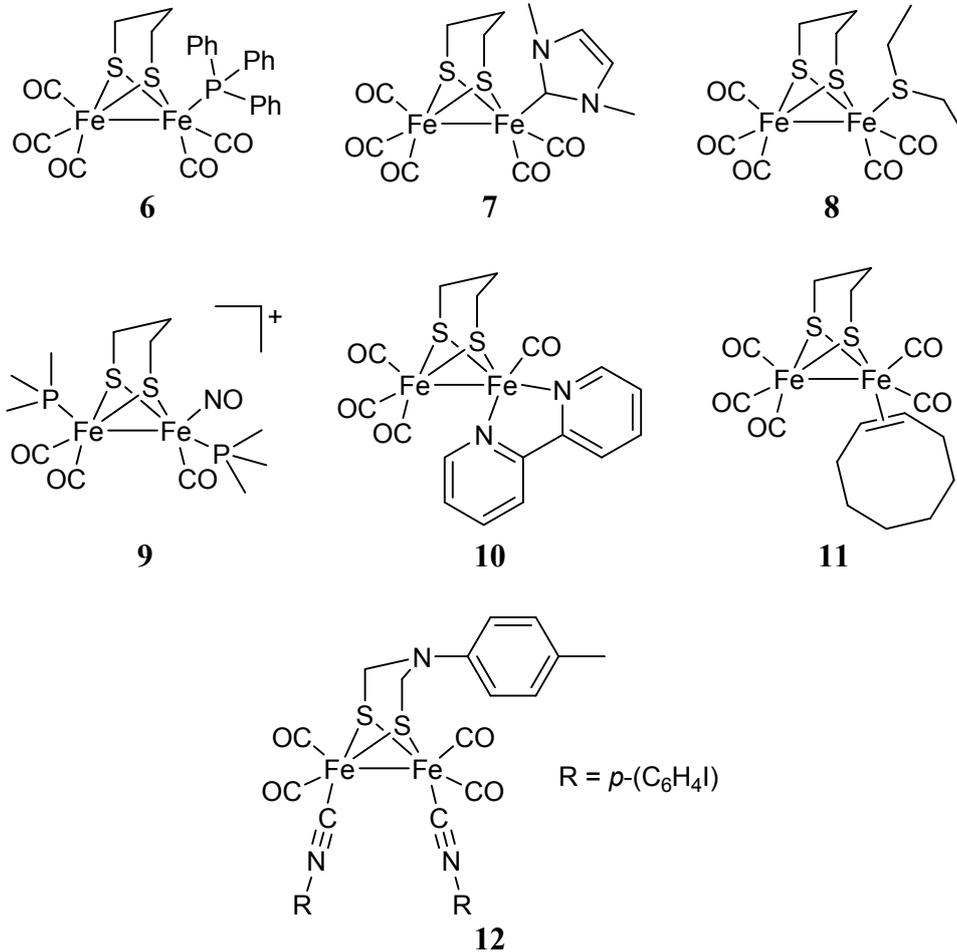


Abbildung 10: Hydrogenasemodelle, welche durch Substitution eines CO-Liganden am Eisenzentrum erhalten wurden.

Neben der Synthese von Derivaten mit unterschiedlichen Liganden am Eisenzentrum besteht auch die Möglichkeit, diverse Substituenten an die Propylenbrücke zu binden, um bestimmte Eigenschaften zu beeinflussen. Im einfachsten Fall kann es sich dabei um Alkylreste wie Methyl (**13**) oder Ethyl (**14**) handeln, jedoch sind auch viele funktionelle Gruppen (zum Beispiel Carbonsäuregruppen, Komplex **15**) möglich (Abbildung 11).^[215,216] Letztere bieten darüber hinaus die Möglichkeit an Derivatisierungsreaktionen durch Anknüpfung weiterer Gruppen beteiligt zu sein. Weiterhin können die Hydrogenasemodelle dadurch auch über geeignete Ankergruppen auf Oberflächen immobilisiert werden.^[217,218] Darüber hinaus ist noch erwähnenswert, dass mit steigendem sterischem Anspruch des Dithiolato-Linkers die Ausbildung des sogenannten „rotated state“ im Fe^IFe^I-Zustand (in der natürlich vorkommenden Hydrogenase ist dieser durch einen ver-

brückenden oder semi-verbrückenden CO-Liganden sowie einer freien Koordinationsstelle gekennzeichnet; siehe auch mittlere Abbildung in Schema 4) wahrscheinlicher wird.^[219]

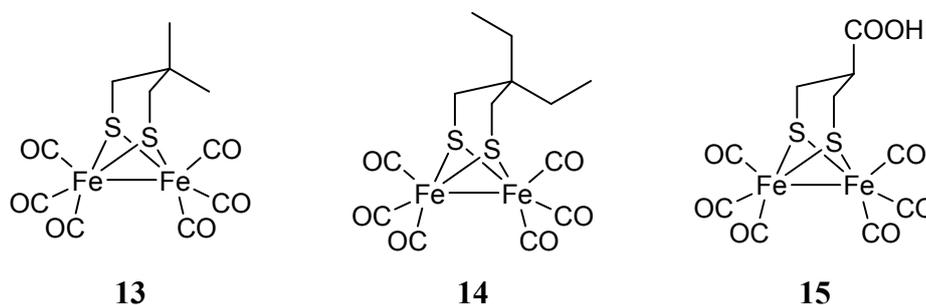


Abbildung 11: Hydrogenasemodelle, welche am Dithiolato-Linker verschiedene Substituenten tragen.

Bezüglich der exakten Zusammensetzung des Brückenkopfes gab es lange Zeit Ungewissheit, ob es sich um eine CH₂-Gruppe handelt oder ob ein Heteroatom daran beteiligt sein könnte. Folglich gab es auch Syntheseversuche für entsprechende Systeme.

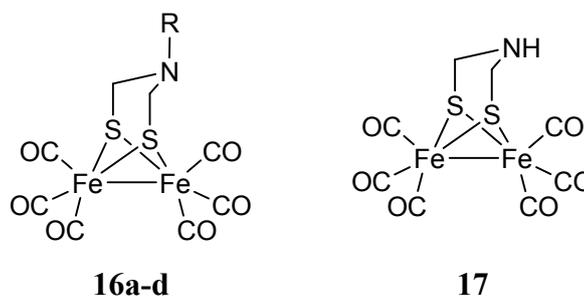


Abbildung 12: Stickstoffhaltige Hydrogenasemodelle.

Erste Resultate hinsichtlich des N-haltigen Brückenkopfes konnte die Arbeitsgruppe um RAUCHFUSS nachweisen, welche Systeme mit tertiären Aminen (**16a**: R = Me, **16b**: R = ^tBu, **16c**: R = CH₂Ph, **16d**: R = Ph) sowie der NH-Gruppe (**17**) erhalten konnten.^[220-222] Die N-haltigen Systeme, welche in Abbildung 12 aufgeführt sind, sowie die daraus resultierende Folgechemie sind Grundlage für ein neues Feld der Hydrogenasenforschung. Ähnlich wie im natürlichen Vorbild kann die Aminfunktion durch ihren basischen Charakter protoniert werden und folglich als Protonenrelay im katalytischen Prozess dienen.^[223]

Inspiriert durch diesen Sachverhalt eröffnete sich ein neuer Zweig in der Hydrogenasenforschung, welcher sich auf die Synthese diverser Protonenrelaymodelle konzentriert. Dabei können einerseits Systeme, welche protonierbare Gruppen (meist Amine oder andere N-haltige Verbindungen) als Substituenten der Dithiolato-Einheit erhalten, synthetisiert werden (**18**).^[224] Andererseits kann die dazu notwendige benachbarte Base

auch durch Substitutionsreaktionen am Eisenzentrum in das Modell inkorporiert werden (19).^[202] Einige Beispiele dazu sind in Abbildung 13 dargestellt.

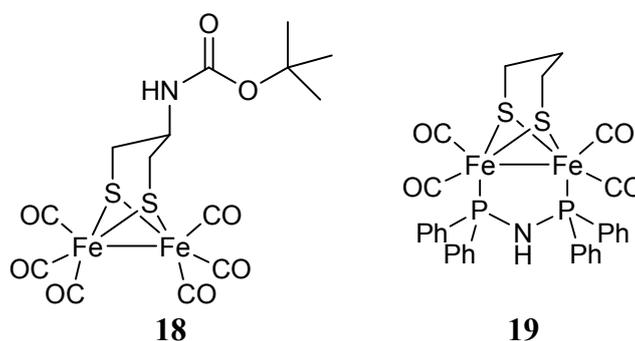


Abbildung 13: Weitere Hydrogenasemodelle, welche Stickstoffbasen enthalten.

Weiterhin gelang durch RAUCHFUSS die Synthese des Derivates **20**, welches ein Sauerstoffatom anstelle der CH₂-Gruppe als Brückenkopf enthält.^[222,225,226] Eng damit verbunden ist auch Verbindung **21**, welche das schwerere Gruppenhomologe Schwefel im Brückenkopf enthält (Abbildung 14).^[227-229]

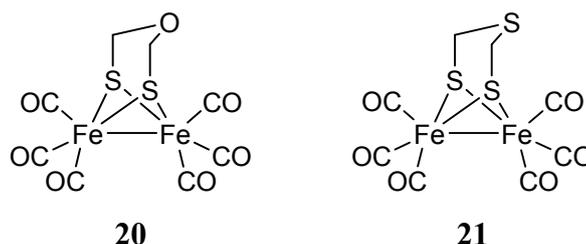


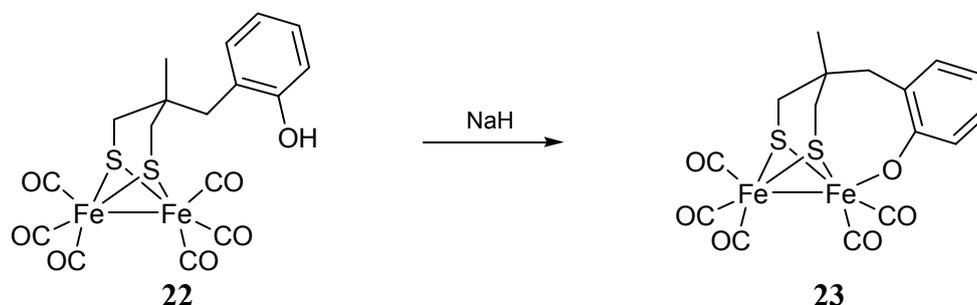
Abbildung 14: Hydrogenasemodelle mit Sauerstoff und Schwefel als Brückenkopf im Dithiolato-Linker.

1.2.4.3.4 Hydroxyfunktionalisierte Hydrogenasemodelle

Eine interessante Möglichkeit zur Einführung einer funktionellen Gruppe an den Dithiolato-Linker wird durch die Hydroxygruppe gegeben, da diese prinzipiell in den elektrochemischen oder auch katalytischen Prozess eingreifen kann. Durch die Fähigkeit der OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden können diese mit den Säuremolekülen (werden während der elektrochemischen Untersuchungen zugegeben) interagieren und so deren Acidität erhöhen. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit, dass die dem katalytischen Zentrum benachbarten Hydroxygruppen als Protonenshuttle dienen und somit diesen Prozess positiv beeinflussen können.^[230]

Wie schon im früheren Verlauf dieser Arbeit erwähnt wird in den natürlich vorkommenden Hydrogenasen die für den Katalysezyklus notwendige freie Koordinationsstelle durch einen sauerstoffhaltigen Liganden besetzt. Auch hier können angrenzende Hydroxy-

gruppen genutzt werden um diesen Effekt nachzuahmen.^[231] Einen Nachweis für die Koordination eines Phenolats an das Eisenzentrum konnte von ZHONG geliefert werden, der den in Schema 6 dargestellten Komplex **22** an der OH-Gruppe deprotonierte und das Produkt **23** spektroskopisch untersuchte.^[232]



Schema 6: Mögliche intramolekulare Koordination eines Phenolats an das Eisenzentrum des Hydrogenasemodells **23**.

Ebenso wurde der Einfluss einer phenolischen OH-Funktion im Molekül auf die elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Hier wurde (allerdings bei einem unverbrückten System) eine deutliche Verschiebung des Reduktionspeaks in Richtung zu positiveren Potential beobachtet.^[233] Als mögliche Ursache wird die Wasserstoffbrückenbindung zum Schwefelatom des Fe_2S_2 -Kernes angesehen, welche einen stabilisierenden Effekt auf das ganze System ausübt.^[234,235] Eventuell vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen in den Modellsystemen können die Energiedifferenzen der HOMOs und LUMOs verringern, welche in einer Verschiebung der Potentiale resultiert.^[236]

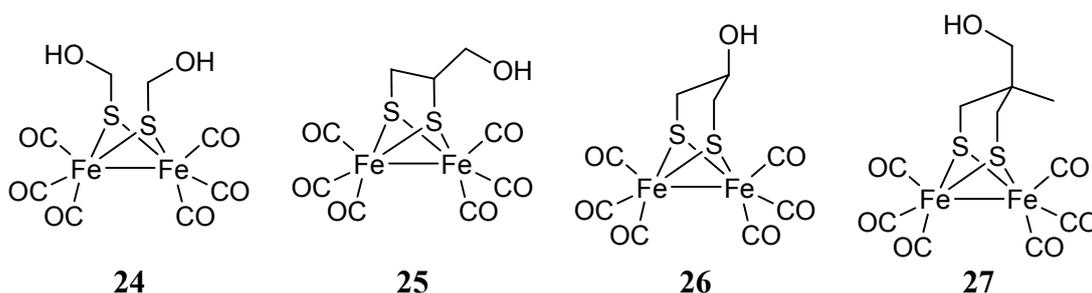


Abbildung 15: Ausgewählte literaturbekannte $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenasemodelle, welche Hydroxygruppen beinhalten.^[237-241]

Durch die Hydroxygruppe wird auch die Möglichkeit gegeben, die Hydrogenasemodelle an dieser Stelle chemisch zu modifizieren und andere funktionelle Gruppen einzuführen. So sind entsprechende Ether und Carbonsäureester vorstellbar, aber auch die Anbindung von phosphorhaltigen Funktionalitäten ist realisierbar.^[242-247]

Weiterhin nimmt mit der Anzahl an OH-Gruppen auch die Wasserlöslichkeit (oder allgemein: die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln) zu, was vor allem im Hinblick auf das mögliche Anwendungsgebiet der katalytischen Wasserstoffentwicklung in wässrigen Medien interessant ist.

1.2.4.3.5 Selenhaltige Hydrogenasemodelle

Neben den Hydrogenasemodellen, welche Thiolato- oder Dithiolatoliganden enthalten, hat sich ein neuer Forschungszweig unter Nutzung von selenhaltigen Liganden entwickelt. Obwohl erste Verbindungen dieser Klasse (**28** und **29** in Abbildung 16) schon recht lange bekannt sind, entwickelte sich diese Chemie nur recht langsam, aber auch hier scheint es in den letzten Jahren ein gesteigertes Interesse zu geben.^[124,248] Dennoch ist die Zahl der FeS-Verbindungen deutlich höher als die der bekannten FeSe-Analoga.^[246,249-262]

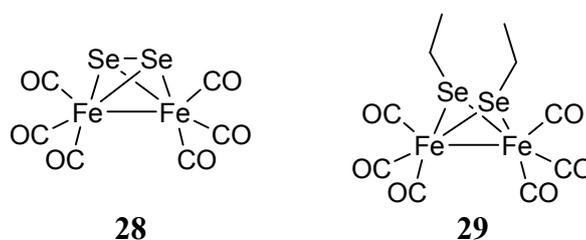


Abbildung 16: Selenhaltige Hydrogenasemodelle.^[124,263]

Bezüglich der chemischen Eigenschaften zeigen selen- und schwefelhaltige Modelle recht ähnliches Verhalten, weshalb auch beide Komplextypen über gleiche Reaktionen zugänglich sind. Auch besteht die Möglichkeit analog den S-haltigen Modellen, ein oder mehrere CO-Liganden am Eisenzentrum durch Phosphane oder Carbene zu substituieren.^[254,255,260,264] In der nachfolgenden Abbildung 17 sind einige repräsentative Vertreter dieser Verbindungsklasse aufgeführt (Komplexe **30-33**).

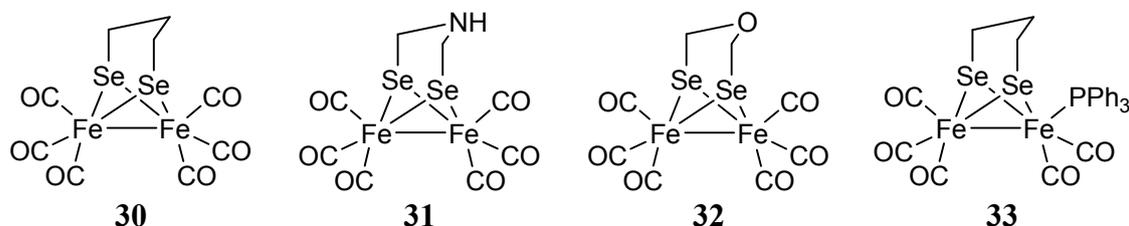


Abbildung 17: Weitere selenhaltige Hydrogenasemodelle.^[253,255,256,260]

Die Selenderivate stellen interessante Alternativen zu den üblichen Modellen dar. In den [NiFeSe]-Hydrogenasen führt die Substitution eines Schwefels durch Selen zu deutlichen Änderungen einiger Eigenschaften (siehe auch Abschnitt 1.2.3). Aus diesem Grund scheint

auch die Synthese von selenhaltigen Modellen sinnvoll, da auch hier der Einfluss des Selen auf den Katalysemechanismus untersucht werden kann. Auch können daraus Rückschlüsse auf die Funktion der [NiFeSe]-Hydrogenasen geschlossen werden.^[255]

Einige Untersuchungen zeigen, dass unter bestimmten Bedingungen die katalytischen Eigenschaften besser sind als für die entsprechenden Schwefelanaloga. Dies wird unter anderem von SONG im Falle des pdt- und pds-Komplexes (Hydrogenasemodelle **3** und **30**) beschrieben. Sowohl das Reduktionspotential als auch die katalytische Wasserstoffentwicklung in Anwesenheit von Essigsäure weisen bessere Werte auf.^[255]

1.2.4.4 Elektrochemie der [FeFe]-Hydrogenasemodelle

Die elektrochemischen Eigenschaften der Hydrogenasemodelle sind im Hinblick auf die katalytische Wasserstoffproduktion von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt dieser Aspekt hinsichtlich möglicher Mechanismen genauer betrachtet werden, wobei die zwei einfachen Modelle, der pdt-Komplex **3** sowie der bdt-Komplex **34**, als Beispiele dienen sollen (Abbildung 18). Eine zentrale Rolle kommt dabei den reduktiven Prozessen zu, welche essentiell für den katalytischen Mechanismus sind.

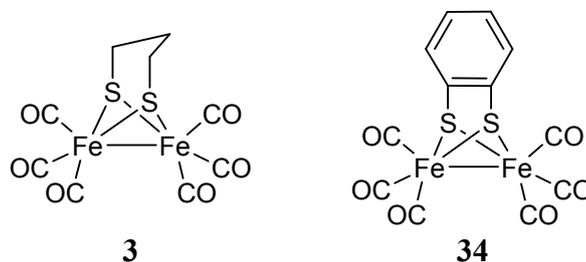


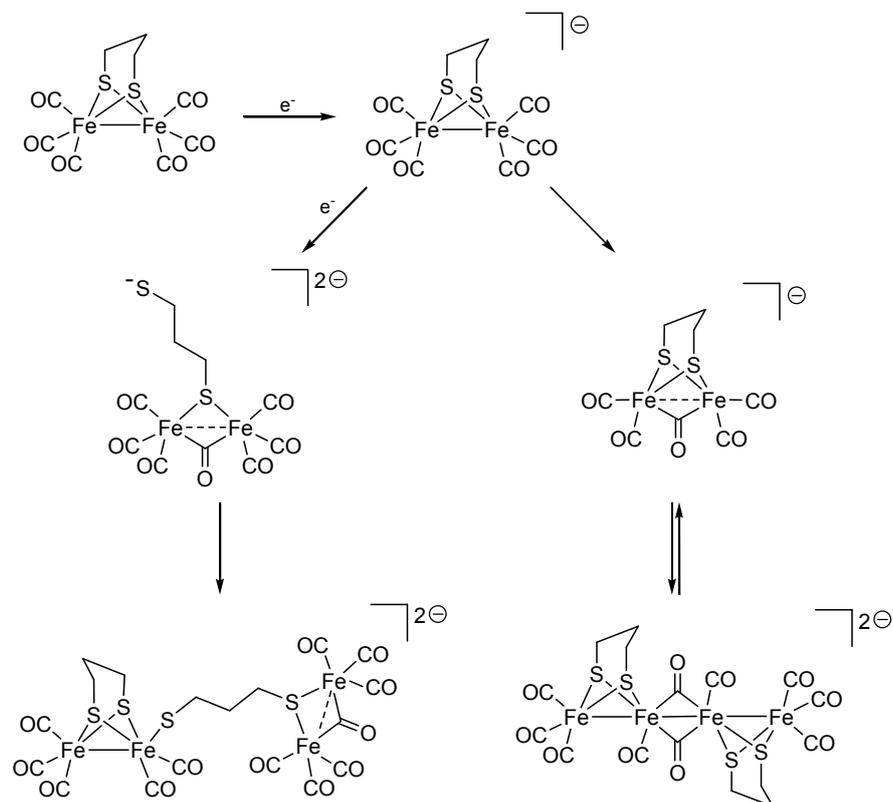
Abbildung 18: Modellkomplexe zur Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften.

Im Falle des pdt-Komplexes **3** werden zwei Reduktionsereignisse beobachtet, bei denen jeweils ein Elektron übertragen wird. Dabei wird ausgehend vom $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Redoxzustand des Eduktes im ersten Schritt die $\text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies und nach Übertragung des zweiten Elektrons die $\text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$ -Spezies generiert.^[186,203,207,265-273]

Ersterer Reaktionsschritt ist dabei quasireversibel und tritt etwa bei einem Potential $E_{\text{red}} = -1,7 \text{ V}$ auf (bezogen auf das Redoxpaar Fc/Fc^+).^[186] Diese einfach reduzierte Spezies des pdt-Komplexes **3** zeigt in Lösung nur eine kurze Lebenszeit, wodurch dieser eine Reihe von Folgereaktionen eingeht.^[265,266] Einige Produkte, welche unter anderem einen veränderten Koordinationsmodus des Dithiolato-Linkers aufweisen, sind in Schema 7 dargestellt. Auch die Ausbildung dimerer Strukturen ist möglich. Weiterhin wurde auch

schon für dieses und ähnliche Hydrogenasemodelle gezeigt, dass die Folgeprodukte oftmals durch den Verlust von CO-Liganden gekennzeichnet sind.^[199,205,265-267,269,274-277]

Neben den Reduktionsprozessen und deren Folgereaktionen wird auch ein irreversibler Oxidationsprozess bei einem Potential von etwa 0,8 V beobachtet, welcher dem Übergang von $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ zu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ zuzuordnen ist.^[186,203,207,270-273,278]



Schema 7: Einige Zersetzungsprodukte während der der Reduktion des Hydrogenasemodells **3**.

Im Vergleich zum pdt-Komplex **3** zeigt das bdt-verbrückte Hydrogenasemodell **34** einen anderen Reduktionsmechanismus. Anstelle zweier Ein-Elektronen-Reduktionen wird hier eine reversible Zwei-Elektronen-Reduktion beobachtet.^[184,186,279-282] Solch ein elektrochemisches Verhalten tritt auf, wenn das entstehende Dianion thermodynamisch deutlich stabiler als das Monoanion ist. Eine entsprechende Situation entsteht, wenn es während des reduktiven Prozesses zu substanziellen strukturellen Änderungen kommt, welche den Transfer des zweiten Elektrons thermodynamisch begünstigen (Inversion der zwei einzelnen Reduktionspotentiale).^[184,265] Dies ist oft der Fall, wenn das LUMO (meist hoher Anteil an Fe-Fe- σ^*) der Modelle einen stark σ -antibindenden Charakter aufweist und es dadurch zu drastischen Änderungen der Fe-Fe-Bindungslänge während der Reduktion kommt.^[265] Die Ergebnisse aus publizierten DFT-Rechnungen, dargestellt in Abbildung 19, bestätigen dieses Verhalten.^[279]

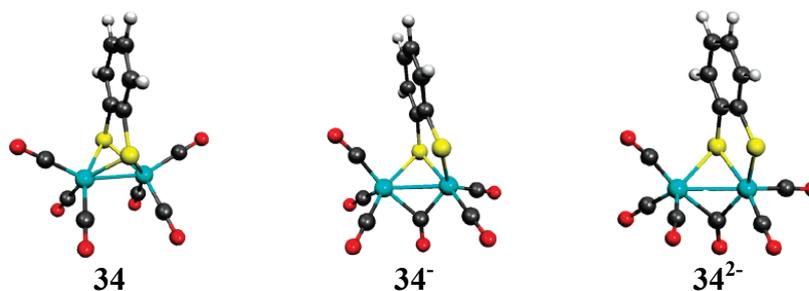
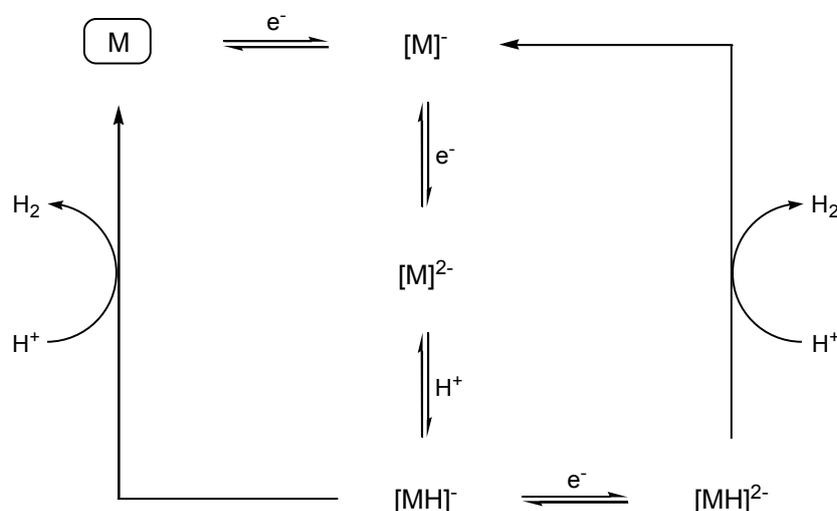


Abbildung 19: Berechnete Strukturen des bdt-Komplexes **34** (links) sowie des Monoanions (mitte) als auch des Dianions (rechts), entnommen aus [279].

Diese strukturellen Veränderungen sind einhergehend mit der Verlängerung der Fe-Fe-Bindung, Spaltung einer Fe-S-Bindung und Rotation einer Fe(CO)₃-Einheit, welche die Ausbildung eines verbrückenden CO-Liganden ermöglicht.^[265,268] Analoge Ergebnisse liefert auch der ähnlich gebaute Ethandithiolato-verbrückte Komplex, welcher jedoch die Ausbildung des verbrückenden CO-Liganden erst vom Übergang des Mono- zum Dianion zeigt.^[283]

Weiterhin kann die thermodynamisch bevorzugte Disproportionierung des Monoanions in den Ausgangskomplex sowie das Dianion als Erklärung für einen Zwei-Elektronen-Prozess dienen.^[265]



Schema 8: Mögliche Wege der katalytischen Wasserstoffgenerierung unter Einwirkung einer Protonenquelle (M = allgemeiner Modellkomplex).

Eine charakteristische Eigenschaft der Hydrogenasen und deren synthetischer Modelle ist die katalytische Entwicklung von Wasserstoff bei Anwesenheit einer Protonenquelle. Im Falle der Modellkomplexe ist dies eine Säure, bei der es sich sowohl um eine relativ schwache organische Säure als auch starke anorganische Säure handeln kann. Mehrere Mechanismen sind denkbar, wobei im Allgemeinen durch schwache Säuren (zum Beispiel Essigsäure) keine Protonierung des Monoanions stattfindet.^[284] Für den einfach gebauten

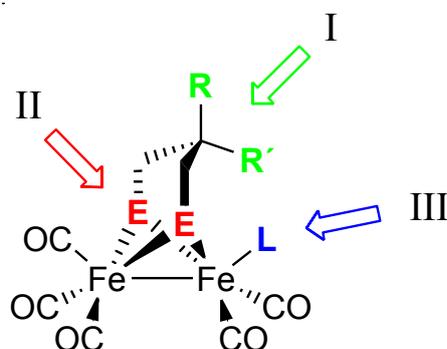
pdt-Komplex **3** wird ein EECC-Mechanismus beschrieben (Schema 8, linker Zyklus), welcher zwei elektrochemische Schritte (E, Reduktion) gefolgt von zwei chemischen Schritten (C, Protonierung) beinhaltet.^[267,269] Für den bdt-Komplex **34** sind, in Abhängigkeit der Säurestärke, auch andere Katalysezyklen möglich.^[184] Zunächst wird der neutrale Komplex einfach reduziert und das Monoanion ist der eigentlich aktive Katalysator, welcher im Verlauf des Zyklus immer wieder regeneriert wird. Ein entsprechender Mechanismus ist somit als ECEC zu bezeichnen, das heißt elektrochemische und chemische Schritte wechseln sich ab.^[279]

Eine detaillierte Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften des pdt-Komplexes **3** und des bdt-Komplexes **34** befindet sich in Abschnitt 2.3.1.1.1.

Im Vergleich zu den natürlichen Hydrogenasen, welche Wasserstoff unter neutralen Bedingungen bei etwa $-0,8\text{ V}$ ($\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 0\text{ V}$) generieren können,^[186,285] liegen die katalytischen Potentiale der Hydrogenasemodelle unter Verwendung von Essigsäure im Bereich um -2 V .^[186]

1.3 Motivation

Ausgehend vom aktuellen Stand der Forschung und dem großen Potential dieser Verbindungsklasse ist das Ziel dieser Dissertation, neuartige Hydrogenasemodelle zu synthetisieren und durch spektroskopische und elektrochemische Methoden zu untersuchen. Das in Schema 9 dargestellte allgemeine $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenasemodell zeigt die verschiedenen möglichen Ansatzpunkte zur Derivatisierung der Modellsysteme, welche im Rahmen dieser Arbeit auch genutzt werden.



Schema 9: Variationsmöglichkeiten der $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenasemodelle.

Großes Interesse wird dabei der Variation der organischen Substituenten am 1,3-Dichalkogenolato-Linker gewidmet (I in Schema 9).

Auf der Basis des unsubstituierten pdt-Komplexes **3** ($R = R' = H$) soll zunächst die Anzahl der Substituenten (Methylgruppen) verändert und im nächsten Schritt systematisch funktionelle Gruppen eingeführt werden. Dabei werden Hydroxy- und Methoxygruppen genutzt, jedoch kommen im weiteren Verlauf dieser Arbeit auch langkettige Alkylsubstituenten sowie andere sauerstoffhaltige Funktionalitäten (Carbonsäureester, Ether, Dioxanderivate) zum Einsatz.

Die zweite Variationsmöglichkeit ist der Ersatz des Schwefels, welcher mit großem Abstand die Grundlage der meisten publizierten Modellsysteme bildet, durch seine schwereren Gruppenhomologen (II in Schema 9). Dabei wird eine Reihe von 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodellen synthetisiert, welche in analoger Weise zu den schwefelhaltigen Pendants systematisch in Anzahl und Art der Substituenten derivatisiert werden. Auch hier liegt der Schwerpunkt auf sauerstoffhaltigen Funktionalitäten wie Hydroxy- oder Methoxygruppen.

Desweiteren sind auch Modellsysteme möglich, welche sowohl Schwefel als auch Selen enthalten und auch ein 1,3-Ditellurolato-Hydrogenasemodell wird genauer betrachtet.

Die dritte Möglichkeit der Derivatisierung ist die Substitution der Carbonylliganden durch andere Donorliganden (L) wie Phosphane, was im Rahmen dieser Dissertationsschrift an einem ausgewählten Beispiel untersucht wird (III in Schema 9).

Im Laufe der praktischen Arbeiten werden zwangsläufig auch diverse neuartige 1,2-Dithiolan-, 1,2-Diselenolan- und 1,2-Thiaselenolan-Derivate synthetisiert und spektroskopisch untersucht, da diese geeignete Edukte für die eigentliche Komplexsynthesen darstellen.

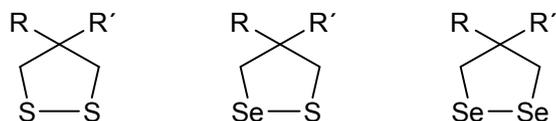


Abbildung 20: Allgemeine Darstellung der synthetisierten 1,2-Dithiolane (links), 1,2-Thiaselenolane (mitte) und 1,2-Diselenolane (rechts).

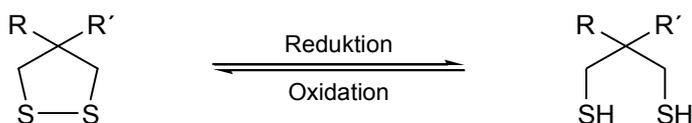
Neben der Synthese ist ein weiteres umfangreiches Themengebiet die spektroskopischen, kristallografischen und elektrochemischen Untersuchungen der synthetisierten Modellkomplexe. Zum Einen sollen daraus Rückschlüsse auf die Anordnung der Carbonylliganden mit Variation der Substituenten (und somit auch des steigenden sterischen Anspruchs) und der Chalkogene am 1,3-Dichalkogenolato-Linker im Hinblick

auf die Ausbildung des „rotated state“ wie in den natürlich vorkommenden Hydrogenasen gezogen werden. Zum Anderen soll auch untersucht werden, inwieweit das Substitutionsmuster die Anwesenheit funktioneller Gruppen sowie der sterische Anspruch der Substituenten Einfluss auf die Reduktions- und Oxidationspotentiale dieser Verbindungen haben. Eng damit verbunden sind auch die cyclovoltammetrischen Untersuchungen im Bezug auf katalytische Generierung von Wasserstoff in Anwesenheit einer Protonenquelle (Essigsäure), welche genauere Einsichten in ablaufende Mechanismen liefern soll.

2 Auswertung und Diskussion

2.1 Synthese der Liganden

Wie sich noch im weiteren Verlauf der Arbeit herausstellen wird, haben sich für die Synthese der Hydrogenasemodelle die 1,2-Dichalkogenolane als vielversprechende Ausgangsstoffe erwiesen (Abschnitt 2.2). Im Falle der Schwefelanaloga ist auch der Einsatz der entsprechenden 1,3-Dithiole (reduzierte Form der 1,2-Dithiolane, siehe Schema 10) möglich, da diese im Gegensatz zu den schwereren Homologen (Selenole, Tellurole) eine deutlich verminderte Oxidationsempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff aufweisen und somit relativ leicht durch eine nicht-inerte Arbeitsweise aufgereinigt werden können.^[286-288]



Schema 10: Zusammenhang zwischen einem 4,4-substituierten 1,2-Dithiolan (R, R' = organischer Rest) und dem reduzierten Analogon, ein in 2,2-Position substituiertes 1,3-Propandithiolderivat.

Im Folgenden soll zunächst auf die Synthese der Liganden bzw. deren Vorstufen eingegangen werden.

2.1.1 Schwefelhaltige Liganden (1,2-Dithiolane und 1,3-Dithiole)

Bis auf das kommerziell erhältliche 1,3-Propandithiol wurde zunächst eine Reihe von schwefelhaltigen Liganden synthetisiert, welche sich in ihrem Substitutionsmuster unterscheiden und diverse funktionelle Gruppen enthalten. Eine Übersicht ist in Abbildung 21 dargestellt.

Als eine erfolgreiche Variante hat sich dabei die Umsetzung eines Dihalogenderivates mit einem *in situ* generierten S_2^{2-} -Ion (als Na_2S_2) in einer Substitutionsreaktion erwiesen.^[289] Auf gleichem Wege konnten auch entsprechende Ditosylatderivate verwendet werden. Nach anschließender Reduktion der Dithiolane (oder auch deren oligomerer Produkte) wird auch der Zugang zu einigen 1,3-Propandithiol-Derivaten ermöglicht.

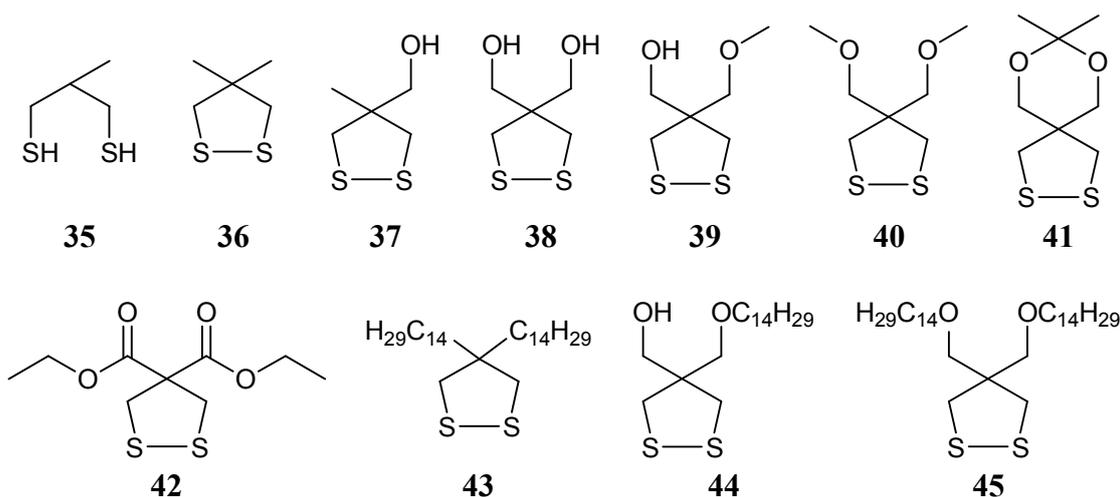
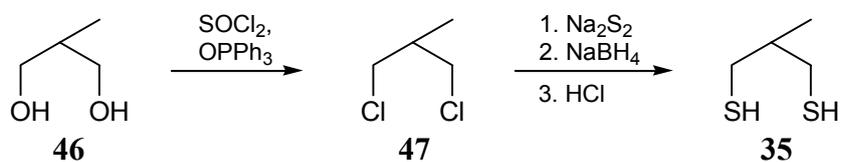


Abbildung 21: Übersicht über die synthetisierten 1,2-Dithiolane (36-45) und des 2-Methyl-1,3-Dithiols (35).

2.1.1.1 2-Methyl-1,3-propandithiol (35)

Für diesen Liganden wurden bereits Synthesen publiziert, jedoch wurde hier eine abgewandelte Vorschrift ausgehend vom 2-Methyl-1,3-Propandiol (46) angewendet.^[290,291] Zunächst wurde dieses analog Schema 11 in das Dichlorderivat 47 mittels SOCl_2 und Triphenylphosphanoxid als Katalysator überführt und anschließend mit einer Na_2S_2 -Lösung in DMF, welche *in situ* aus der Reaktion von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ mit elementarem Schwefel (molares Verhältnis 1:1) generiert wurde, umgesetzt.^[292,293] Das dabei entstehende Rohprodukt, welches auch einen größeren Anteil an oligomeren und polymeren Nebenprodukten aufwies, konnte nach reduktiver Aufarbeitung (NaBH_4) und Destillation als farblose, geruchsintensive Flüssigkeit mit 74%iger Ausbeute erhalten werden.

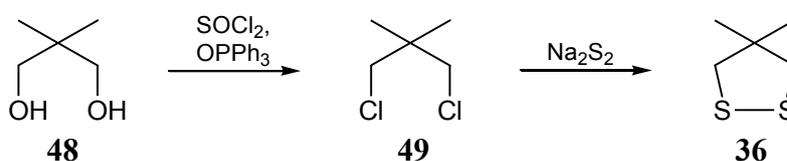


Schema 11: Synthese von 2-Methyl-1,3-Propandithiol (35).

Im ^1H NMR-Spektrum von 35 ist vor allem das SH-Signal bei $\delta = 1,23$ charakteristisch, bei dem eine Kopplungskonstante von $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ Hz beobachtet werden kann und somit im erwarteten Bereich liegt.^[294] Die Signale der CH_2 - und CH -Gruppen treten als stark aufgespaltene Multipletts auf, was auf das unsymmetrische Substitutionsmuster am tertiären Kohlenstoffatom zurückzuführen ist, wodurch die Methylenprotonen diastereotop werden.

2.1.1.2 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (36)

Dieser Ligand stellt das um eine Methylgruppe erweiterte und oxidierte Derivat des 2-Methyl-1,3-Propandithiols (**35**) dar, weshalb auch eine ähnliche Synthesestrategie angewendet werden konnte. Ausgehend vom 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol (**48**) wurde dieses zunächst unter gleichen Bedingungen in das 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (**49**) überführt und anschließend mit einer Na₂S₂-Lösung in DMF umgesetzt (Schema 12). Eine Reduktion erfolgte in diesem Falle nicht, jedoch konnte das gewünschte Dithiolan **36** nach säulenchromatografischer Aufreinigung als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 30% erhalten werden.^[295-297]



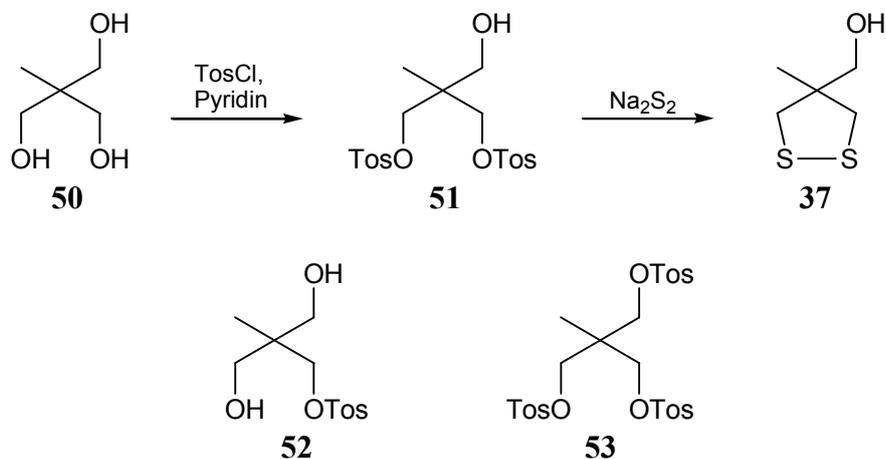
Schema 12: Herstellung von 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (**36**).

Das ¹H NMR-Spektrum von **36** zeigt für die SCH₂-Gruppe ein Singulett bei 2,85 ppm, welches im Vergleich zu **35** tieffeldverschoben ist und durch die hohe Symmetrie dieser Verbindung keine Aufspaltung aufweist. Ein analoger Gang ist auch im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum durch die Ringstruktur zu verzeichnen. Hier sind die Signale bei 51,3 (SCH₂; 29,7 ppm bei **35**) und 47,3 ppm (SCH₂C; 38,5 ppm bei **35**) zu finden und selbst die CH₃-Gruppen zeigen ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei 27,0 ppm (17,7 ppm bei **35**). Beim Vergleich zwischen den ¹³C{¹H} NMR-Spektren des 1,3-Propandithiols und des 1,2-Dithiolans weisen die der S₂-Einheit benachbarten Kohlenstoffatome beim oxidativen Ringschluss ebenfalls eine Tieffeldverschiebung auf, das Kohlenstoffatom am C-4 des 1,2-Dithiolanringes jedoch eine Hochfeldverschiebung.^[294,298] Somit hat der steigende sterische Anspruch durch Substitution in 4-Position der 1,2-Dithiolane einen deutlichen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen (hin zu tieferem Feld) in den ¹³C{¹H} NMR-Spektren.

2.1.1.3 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (37)

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Synthesen diente kein Halogenderivat, sondern das Ditosyl-Derivat des 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiols (**50**), als Ausgangsstoff für diese Reaktion. Bei der Herstellung des Ditosylats **51** aus dem entsprechenden Alkohol **50** und *p*-Tosylchlorid konnte das gewünschte Produkt nach säulenchromato-

grafischer Aufreinigung als weißer Feststoff erhalten werden, jedoch lediglich in einer Ausbeute von 23%. Neben geringen Mengen des dreifach umgesetzten Derivats **53** bestand der Hauptteil des Produktgemisches aus dem monotosylierten Derivat **52** (Schema 13, unten).



Schema 13: Synthese von 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (**37**, oben) und Darstellung der Nebenprodukte des ersten Reaktionsschritts (unten).

Zur Einführung der S_2 -Einheit wurde ein analoger Reaktionsweg wie für das Dithiolanderivat **36** genutzt, wobei das gewünschte Produkt **37** in einer Ausbeute von 29% als gelbes Öl erhalten werden konnte (Schema 13). Bedingt durch die unsymmetrische Substitution am mittleren Kohlenstoffatom treten die Signale der SCH_2 -Gruppen als Dubletts bei Verschiebungen von 3,03 und 2,78 ppm auf und weisen eine Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-H}} = 11,5 \text{ Hz}$ auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum sind die Signale der am Dithiolanring beteiligten Kohlenstoffatome bei 47,4 (SCH_2) und 52,5 ppm (quartäres Kohlenstoffatom) zu beobachten.

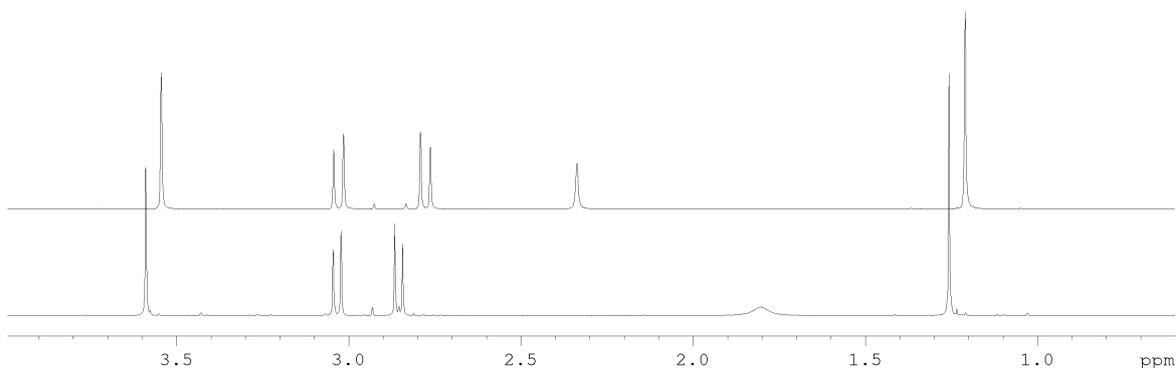


Abbildung 22: ^1H NMR-Spektren des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolans (**37**, oben) und des bei der säulenchromatografischen Aufreinigung erhaltenen Nebenproduktes (**54**, unten).

Bei der zur Aufreinigung des Produktgemisches notwendigen Säulenchromatografie wurde jedoch noch eine weitere gelbe, ölige Fraktion in geringer Ausbeute erhalten, welche im ^1H NMR-Spektrum sowie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum eine ähnliche Lage der Signale sowie eine ähnliche Aufspaltung (^1H NMR) zeigt (Abbildung 22).

Unterschiede sind bei den beiden Dubletts im Bereich um etwa 3 ppm zu sehen, welche im Falle der Verbindung **37** eine Kopplungskonstante ($^2J_{\text{H-H}}$) von jeweils 11,5 Hz aufweisen, bei dem Nebenprodukt jedoch nur einen Wert von 9,2 Hz annimmt. Aufgrund der Ähnlichkeit beider Spektrensätze, was auch durch die $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HSQC NMR- und $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC NMR-Spektren unterstützt wird, lässt sich auf ein gleiches Kohlenstoffgrundgerüst beider Verbindungen schließen. Im Massenspektrum wird ein Molpeak von $m/z = 214$ beobachtet, was unter den gegebenen Voraussetzungen auf eine Summenformel von $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}_4$ hindeutet. Eine wahrscheinliche Struktur ist in Abbildung 23 dargestellt. Der hohe Schwefelgehalt dieser Verbindung wird auch im Massenspektrum durch die Anwesenheit von einer Reihe von Fragmentpeaks ($m/z = 182, 150, 118$) deutlich, welche sich jeweils um einen Massenzahl von 32 (molare Masse von Schwefel) unterscheiden.

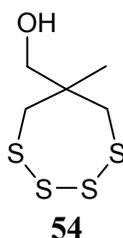


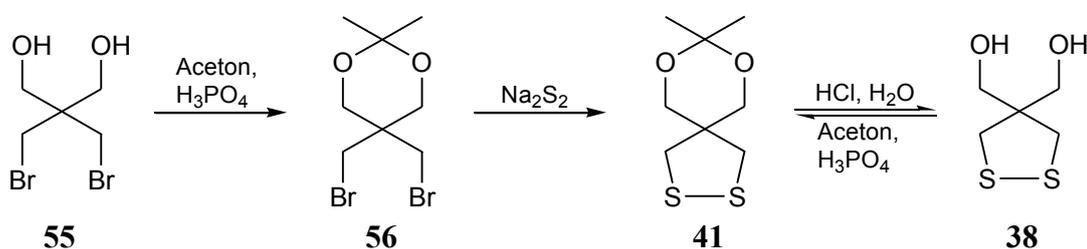
Abbildung 23: Wahrscheinliches Nebenprodukt aus der Synthese von **37**: 6-Hydroxymethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrathiepan (**54**).

Durch TEUBER konnte gezeigt werden, dass substituierte 1,2,3,4-Tetrathiepane aus der Reaktion der entsprechenden Dithiolane mit überschüssigem Schwefel in DMF oder auch aus der Reaktion von 1,2-Ditosylatverbindungen mit Na_2S_4 (eventuelles Nebenprodukt bei den hier herrschenden Reaktionsbedingungen aus $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und Schwefel) zugänglich sind.^[299]

2.1.1.4 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (**41**)

Die Herstellung des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolans (**38**) konnte über den in Schema 14 dargestellten Syntheseweg mit 51%iger Ausbeute realisiert werden, wobei das 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (**41**) als Zwischenprodukt auftrat.^[300,301] Zunächst wurde das 2,2-Bis(brommethyl)-1,3-propandiol (**55**) mit Aceton unter

Abscheidung des dabei entstehenden Reaktionswassers umgesetzt, wobei das Ketal **56** erhalten wurde.^[302] Nach einer von GROPEANU beschriebenen Variante wurde anschließend das Dibromid **56** mit einer ethanolischen Na_2S_2 -Lösung (hergestellt aus elementarem Schwefel durch Disproportionierung in Na_2S_2 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ethanolischer NaOH -Lösung) umgesetzt, wodurch das Dithioalanderivat **41** entstand.^[303] Zu diesem Zeitpunkt der Synthesestrategie kann direkt die Verbindung **41** isoliert oder auch ohne weitere Aufreinigung durch säurekatalytische Spaltung des Ketals in das 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) überführt werden. Weiterhin zeigte sich, dass das 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (**41**) auch durch gleiche Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von **56** aus dem Dithiolanderivat **38** zugänglich ist.



Schema 14: Synthese von 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (**41**).

Bedingt durch den an das Dithiolansystem angebenen Dioxanring in Verbindung **41** kommt es zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung des quartären Brückenkopf-Kohlenstoffatoms um etwa 8 ppm (**38**: 58,7 ppm; **41**: 50,2 ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (Tabelle 3). Relativ unbeeinflusst bleibt die chemische Verschiebung der an die S_2 -Einheit angrenzenden CH_2 -Gruppen sowohl im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR- als auch ^1H NMR-Spektrum. Hier werden ähnliche Werte ($\delta = 43,7$) wie für das 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (**36**; $\delta = 51,3$) und das 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (**37**, $\delta = 47,4$) erhalten. Die hier ermittelten NMR-spektroskopischen Daten für die Substanz **38** stehen im Einklang mit den Literaturwerten.^[301]

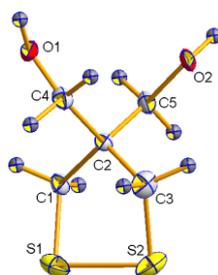


Abbildung 24: Darstellung der Molekülstruktur des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolans (**38**). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2 2,057(3); S1-C1 1,819(9); S2-C3 1,816(8); C1-S1-S2 91,9(3); C3-S2-S1 91,6(3).

Beim Vergleich der Verbindungen **36**, **37** und **38** deutet sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren eine Tendenz an: mit steigender Anzahl an Hydroxygruppen an den Seitenketten des 1,2-Dithiolanringes (jeweils in gleicher Entfernung zu diesem am C-4) kommt es innerhalb der SCH_2 -Gruppen im Ring zu einer schrittweisen Hochfeldverschiebung der Signale, wohingegen beim quartären Kohlenstoffatom das Gegenteil der Fall ist.

Das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolans (**38**) ist in Abbildung 24 dargestellt. Für die Bindungslänge zwischen den beiden Schwefelatomen kann ein Wert von $2,057(3) \text{ \AA}$ entnommen werden und der Diederwinkel C1-S1-S2-C3 beträgt in diesem Fall $44,2^\circ$. Hinsichtlich der S-S-Bindungslänge in der Liponsäure ($2,053(4) \text{ \AA}$), ein natürlich vorkommender repräsentativer Vertreter der aliphatischen 1,2-Dithiolane, besteht in diesem Fall eine gute Übereinstimmung.^[304] Alle am Dithiolanring beteiligten Kohlenstoffatome weisen Bindungswinkel (C-C-C und C-C-S) im Bereich von $109,3(5)$ und $111,1(6) \text{ \AA}$ auf, was für eine fast ideal tetraedrische und spannungsfreie Anordnung spricht.

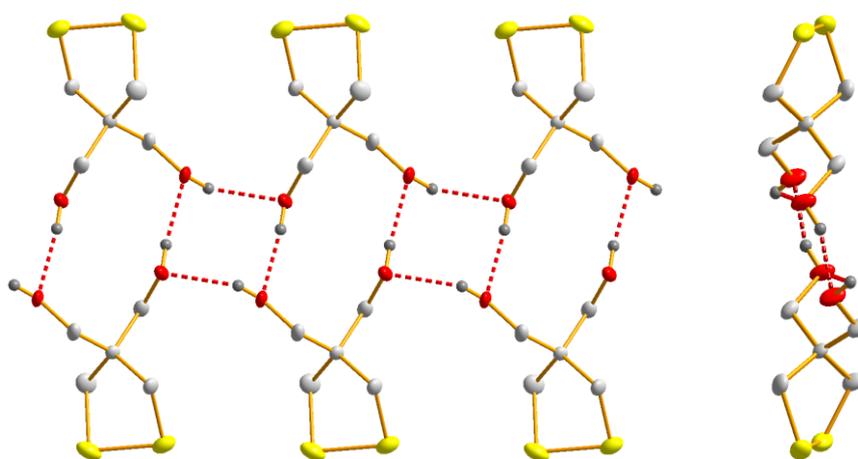


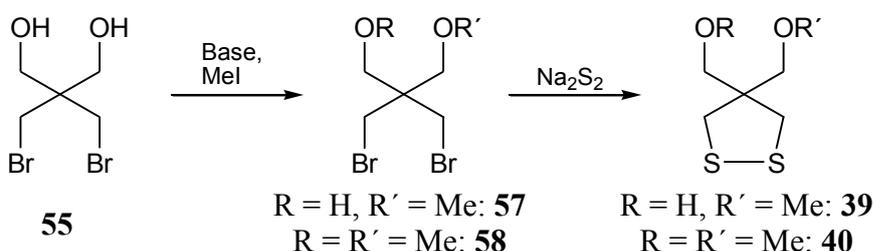
Abbildung 25: Anordnung der Moleküle von **38** im Kristall mit Blick senkrecht auf die Ebene des Wasserstoffbrückenbindungssystems (links) und entlang dieser Ebene (rechts). Alle Wasserstoffatome, welche nicht an der Ausbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems beteiligt sind, sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Eine interessante Anordnung der Moleküle wird durch das Vorhandensein von freien Hydroxygruppen beobachtet (Abbildung 25). Die Sauerstoffatome der OH-Gruppen bilden eine fast ideale quadratische Anordnung, bei der die Winkel (O-O-O) Werte von $92,4$ und $87,6^\circ$ aufweisen und die dazugehörigen Abstände der Sauerstoffatome untereinander $2,71$ und $2,70 \text{ \AA}$ betragen. Jedes Sauerstoffatom wird von einem anderen Molekül beigesteuert und befindet sich etwa auf einer Ebene mit den anderen, was letztendlich in einer bandförmigen Anordnung des Wasserstoffbrückenbindungssystems im Kristall resultiert. Der in diesem Molekül gefundene sehr kurze intermolekulare O-O-Abstand deutet auf eine

starke Wasserstoffbrückenbindung hin, für die in der Literatur Werte um 2,75 Å diskutiert werden.^[305]

2.1.1.5 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**39**) und 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (**40**)

Beide Dithiolane konnten ebenfalls durch die Umsetzung des entsprechenden 1,3-Dibromderivates mit einer *in situ* generierten Na₂S₂-Lösung in DMF erhalten werden (Schema 15).



Schema 15: Herstellung von 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**39**) und 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (**40**).

Zunächst mussten jedoch die beiden Dibromverbindungen **57** und **58** aus dem 2,2-Bis(bromomethyl)-1,3-propandiol (**55**) durch Umsetzung mit Methyljodid unter basischen Bedingungen synthetisiert werden. Im Falle des monomethylierten Produktes **57** wurde NaH als Base genutzt und alle verwendeten Reagenzien in annähernd äquimolarem Verhältnis eingesetzt.^[306] Die Synthese des 1,3-Dibrom-2,2-bis(methoxymethyl)-propans (**58**) konnte dementsprechend mit einem deutlichen Überschuss an Methyljodid und festem KOH als Base nach einer abgewandelten Vorschrift von VALIULIN durchgeführt werden.^[307,308,309]

Nach destillativer Trennung der Rohprodukte wurden beide Verbindungen als farblose Öle erhalten, welche jedoch in den dazugehörigen ¹H NMR- und ¹³C{¹H} NMR-Spektren Signale von Nebenprodukten aufwiesen. Die Qualität der so erhaltenen Produkte stellte sich jedoch als ausreichend für den nächsten Syntheseschritt heraus, weshalb auf eine Isolierung der Reinstoffe verzichtet wurde.

Zur Synthese der Dithiolane **39** und **40** wurden, wie bereits erwähnt, die Dibromide **57** und **58** mit jeweils einer aus Na₂S • 9 H₂O und Schwefel *in situ* hergestellten Na₂S₂-Lösung in DMF umgesetzt. Dabei konnte das 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**39**) in 27%iger Ausbeute als gelber Feststoff und das 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (**40**) mit einer Ausbeute von 31% als gelbes Öl isoliert werden.^[308,310] Sowohl die ¹H

NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren zeigen, dass die Signale des Dithiolanrings von der Derivatisierung der Hydroxygruppe nahezu unbeeinflusst bleiben. So werden für das Dithiolan **39** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum Werte von 44,7 (SCH₂) und 56,5 ppm (quartäres Kohlenstoffatom) erhalten, wohingegen Verbindung **40** chemische Verschiebungen von 44,6 und 56,3 ppm aufweist. Auch die Resonanzen der Protonen liegen bei etwa gleichen Werten, wobei bei dem unsymmetrisch substituierten Derivat **39** die Signale jeweils noch in zwei Dubletts mit einer Kopplungskonstante ($^2J_{\text{H-H}}$) von 12,1 Hz aufspalten. Im Falle des symmetrischen Derivats **40** ist hier lediglich ein Singulett zu beobachten. Von dem 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**39**) war es möglich, geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, deren Ergebnis in Abbildung 26 dargestellt ist.

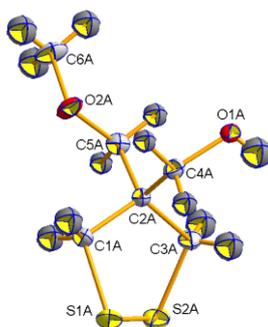


Abbildung 26: Molekülstruktur des 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolans (**39**). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1A-S2A 2,0587(9); S1A-C1A 1,811(2); S2A-C3A 1,810(2); C1A-S1A-S2A 92,14(8); C3A-S2A-S1A 91,02(8).

Die Länge der S-S-Bindung beträgt 2,0587(9) Å und der Diederwinkel C1-S1-S2-C3 beträgt in diesem Fall 44,2°. Beide Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen, welche für das 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) ermittelt wurden. Ebenso sprechen die Bindungswinkel der am Dithiolanring beteiligten Kohlenstoffatome (C-C-C und C-C-S, zwischen 108,43(14) und 110,79(16) Å) für eine recht spannungsfreie tetraedrische Anordnung im Bezug auf die am Dithiolansystem beteiligten Kohlenstoffatome. Durch die freie Hydroxygruppe des 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolans (**39**) kommt es im Festkörper zur Ausbildung eines Systems aus Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 27). Diese ordnen sich kettenförmig an, wobei eine fast planare, bandähnliche Struktur ausgebildet wird. Hierbei können mittlere Bindungsabstände (O-O) zwischen den beteiligten OH-Gruppen von etwa 2,75 Å gefunden werden, was recht gut mit den Werten für andere Wasserstoffbrückenbindungssysteme übereinstimmt.^[305]

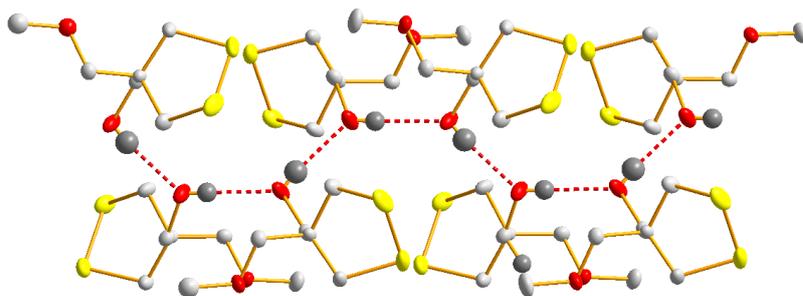


Abbildung 27: Anordnung der Moleküle von **39** im Kristall mit Blick senkrecht auf die Ebene des Wasserstoffbrückenbindungssystems. Alle Wasserstoffatome, welche nicht an der Ausbildung des Wasserstoffbrückenbindungssystems beteiligt sind, sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Weiterhin werden auch kurze intermolekulare Abstände ($3,46 \text{ \AA}$) zwischen den Schwefelatomen gefunden, welche unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien von $3,60 \text{ \AA}$ liegen.^[311,312] In diesem Fall ist von einer Schwefel-Schwefel-Wechselwirkung ($n_s \rightarrow \sigma^*_{s-s}$) auszugehen, was auch schon bei anderen Verbindungen beobachtet wurde.^[313] Interessanterweise liegt die Achse der intermolekularen S-S-Wechselwirkung nahezu parallel zu den Achsen der an diesem System beteiligten zwei verschiedenen Disulfideinheiten (Winkel S-S-S: $167,5^\circ$ und $171,3^\circ$).

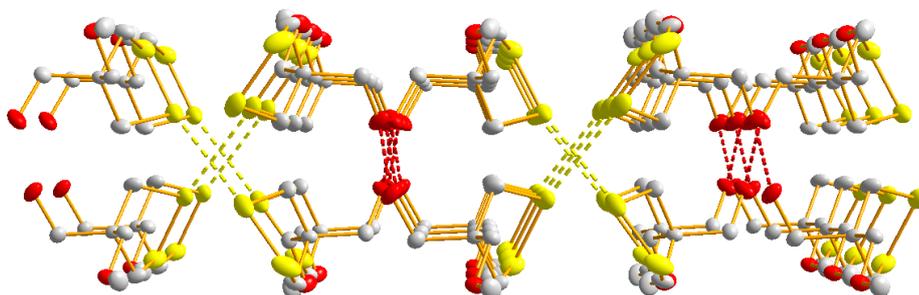


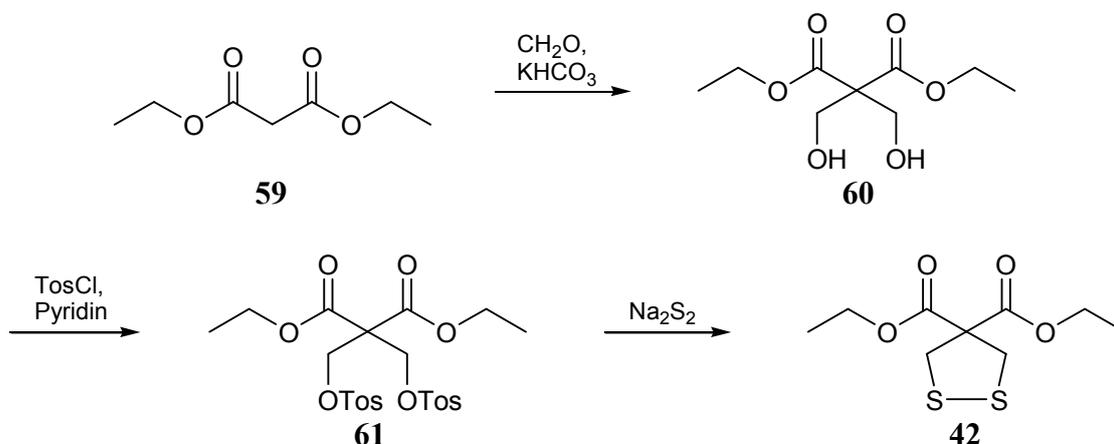
Abbildung 28: Anordnung der Moleküle von **39** im Kristall mit Blick entlang der Achsen des Wasserstoffbrückenbindungssystems sowie des Systems aus Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen. Alle Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

2.1.1.6 1,2-Dithiolan-4,4-dicarbonsäurediethylester (**42**)

Dieses Dithiolanderivat **42**, dessen Herstellung schon von TEUBER über einen ähnlichen Syntheseweg beschrieben ist, konnte ebenfalls über die in Schema 16 dargestellte Methode in der für die spätere Komplexierung ausreichender Reinheit erhalten werden.^[314]

Malonsäurediethylester (**59**) wurde im ersten Syntheseschritt mit einer wässrigen Formaldehydlösung zur Reaktion gebracht, wodurch der 2,2-Bis(hydroxymethyl)-malonsäurediethylester (**60**) erhalten werden konnte.^[315] Dieser wurde anschließend mit *p*-Tosylchlorid umgesetzt und das so erhaltene 2,2-Bis(*p*-tolylsulfonyloxymethyl)-malonsäurediethylester (**61**) konnte wiederum über den hier schon mehrfach beschriebenen

Reaktionsweg durch Umsetzung mit *in situ* hergestellter Na_2S_2 -Lösung in das Dithiolanderivat **42** überführt werden.



Schema 16: Syntheseweg des 1,2-Dithiolan-4,4-dicarbonsäurediethylesters (**42**).

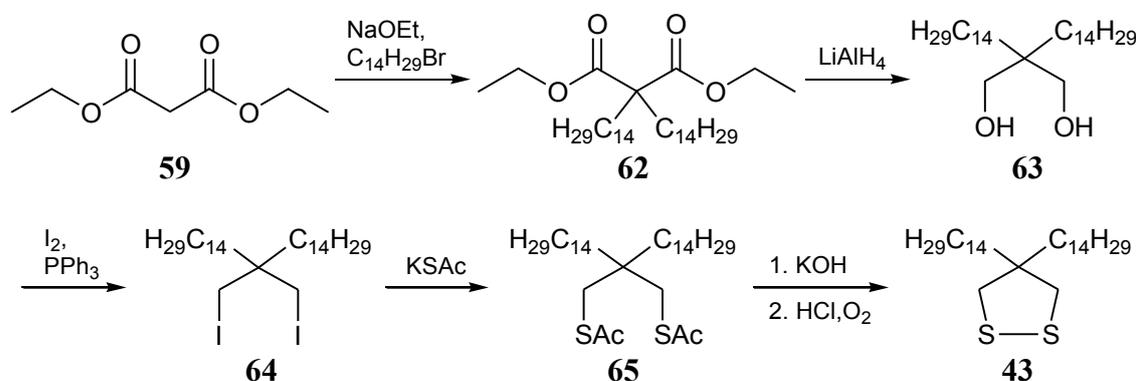
Wie auch schon bei den bisher untersuchten Dithiolanderivaten zu beobachten war, nehmen die chemischen Verschiebungen des Ringes, ungeachtet vom Substitutionsmuster, recht ähnliche Werte an. So wird bei Verbindung **42** für das an die Disulfid-Einheit angrenzende Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von 45,4 ppm beobachtet, was mit den Derivaten **39** und **40** nahezu identisch ist. Jedoch ist die dazugehörige Resonanz im ^1H NMR-Spektrum mit 3,64 ppm deutlich tieffeldverschoben, was auf den entschirmenden Effekt der zwei Carbonsäureethylestergruppen zurückzuführen ist. Im Einklang dazu zeigt auch das quartäre Kohlenstoffatom mit 67,3 ppm eine deutliche Tieffeldverschiebung.

2.1.1.7 4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolan (**43**)

Durch die Synthese dieser Verbindung konnte gezeigt werden, dass auch Dithiolanderivate mit langkettigen Alkylketten als Substituenten zugänglich sind (Schema 17). Ausgehend von Malonsäurediethylester (**59**) wurde dieser zunächst unter Nutzung von NaOEt und 1-Bromtetradecan doppelt alkyliert und das Zwischenprodukt **62** unter reduktiven Bedingungen in das entsprechende Diol **63** überführt.^[316-321] Das Diiodderivat **64** konnte durch die Umsetzung von **63** mit I_2 und Triphenylphosphan synthetisiert werden und diente als Ausgangsstoff für die Umsetzung mit Kaliumthiocetat (KSAc).^[321-325] Hierbei ist zu bemerken, dass trotz eines Überschusses an KSAc sowohl das einfach (**66**) als auch das zweifach substituierte (**65**) Derivat isoliert werden konnten (Abbildung 29). Ersteres wurde nach zwei Tagen Reaktionszeit als Hauptprodukt erhalten, weshalb in einem weiteren

Ansatz die Reaktionszeit deutlich verlängert und das gewünschte Produkt **65** in guter Ausbeute isoliert werden konnte.

Der nächste Reaktionsschritt, die Spaltung der Thioacetat-Gruppe unter basischen Bedingungen, sollte als ursprüngliches Ziel das entsprechende Dithiol liefern.^[324-326] Stattdessen wurde jedoch das oxidierte Pendant **43** erhalten, was vermutlich der nicht-inerten Aufarbeitung im letzten Reaktionsschritt zuzuschreiben ist. Somit zeigt das entsprechende Dithiol eine deutliche Oxidationstendenz unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre, was auch schon für ähnlich langkettig substituierte 1,3-Dithiolderivate beobachtet wurde.^[322] Deshalb scheint auch ein alternativer selektiver Synthesepfad ähnlicher 1,2-Dithiolane durch Oxidation eines entsprechenden 1,3-Dithiols mit elementarem Iod erfolgversprechend.^[322,327]



Schema 17: Synthese des 4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolans (**43**).

Im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum zeigt sich deutlich, dass es sich bei der Substanz um das cyclische Disulfid **43** handeln muss, denn es treten Signale bei 49,0 und 53,7 ppm auf, welche typisch für den 1,2-Dithiolanring sind. Ähnliche Verschiebungen werden auch für die anderen bisher untersuchten Verbindungen dieser Klasse gefunden. Ein weiteres Indiz für das Vorhandensein der oxidierten Form ist das Massenspektrum, denn hier tritt deutlich der Molpeak des Dithiolans ($m/z = 498$) und nicht der um zwei Masseneinheiten größere Wert für das Dithiol auf. Weiterhin fehlt auch das für die primären Thiole typische Triplett für die SH-Gruppe im ¹H NMR-Spektrum.

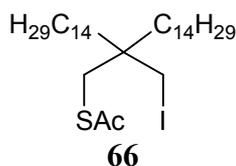
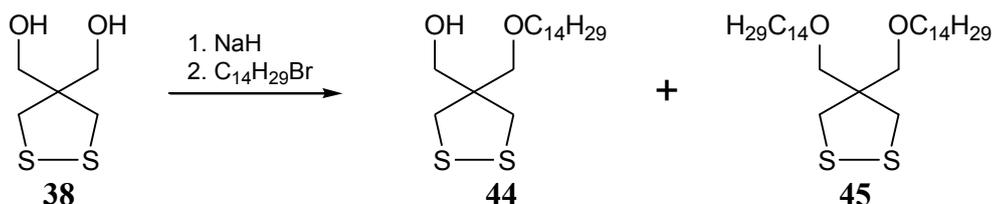


Abbildung 29: Monothioacetat-Derivat **66**, welches durch zu kurze Reaktionszeit aus **64** als Hauptprodukt erhalten wurde.

2.1.1.8 4,4-Bistetradecyloxymethyl-1,2-dithiolan (**45**) und 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**44**)

Wie schon in Abschnitt 2.1.1.5 beschrieben wurde, konnten auch 1,2-Dithiolanderivate mit etherhaltigen Substituenten aus den entsprechenden Dibromiden synthetisiert werden. Zusätzlich ist es jedoch auch möglich, eine Hydroxygruppe in eine Ethergruppe bei schon vorhandenem 1,2-Dithiolanring zu überführen. Eine entsprechende Synthese unter Nutzung eines langkettigen Alkylbromids ist in Schema 18 dargestellt.^[328,329]



Schema 18: Synthese von 4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (**45**) und 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**44**).

Die Synthese aus dem 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**), welches zunächst durch NaH deprotoniert und anschließend mit 1-Bromtetradecan umgesetzt wurde, lieferte sowohl das 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**44**) als auch das 4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (**45**) als Produkte, welche säulenchromatografisch voneinander getrennt werden konnten. Darüber hinaus konnte eine Produktfraktion isoliert werden, welche nach Auswertung der NMR- und MS- Spektren als Ditetradecyldisulfid (**67**) identifiziert wurde. Ursache dafür sind vermutlich S²⁻- oder S₂²⁻-Ionen, die während der Reaktion durch reduktive Bedingungen (NaH) aus schwefelhaltigen Verunreinigungen entstanden sind und mit dem Bromalkan reagierten.

Die Strukturen der Dithiolane **44** und **45** konnten durch NMR-spektroskopische Techniken bestätigt werden, wobei die Signale des 1,2-Dithiolansystems mit denen der Methoxyderivate **39** und **40** nahezu identisch sind. Bei dem symmetrisch substituierten 1,2-Dithiolan **45** sind im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum die Signale bei 44,7 und 56,5 ppm zu finden und im Falle des unsymmetrisch substituierten Derivates **44** bei 44,7 und 56,4 ppm. Analog zu den methoxyhaltigen Derivaten gibt es auch hier deutliche Unterschiede in den ¹H NMR-Spektren für die SCH₂-Gruppen des Dithiolanringes. Obwohl bei beiden Substanzen die chemische Verschiebung im gleichen Bereich liegt, wird bei **45** ein Singulett beobachtet und bei dem unsymmetrisch substituiertem Derivat zwei Dubletts, welche jeweils eine geminale Kopplungskonstante von 12,1 Hz aufweisen.

Tabelle 3: Charakteristische chemische Verschiebungen der synthetisierten 1,2-Dithiolanderivate in den ^1H NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren.

Dithiolan	R	R'	δ (SCH ₂) [ppm]	δ (SCH ₂ CR ₂) [ppm]	δ (SCH ₂) [ppm]
36	CH ₃	CH ₃	51,3	47,3	2,85
37	CH ₂ OH	CH ₃	47,4	52,5	3,03 2,78
38	CH ₂ OH	CH ₂ OH	43,7	58,7	2,90
39	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	44,7	56,5	2,95 2,89
40	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	44,6	56,3	2,90
41	$\frac{1}{2}$ C ₅ H ₁₀ O ₂	$\frac{1}{2}$ C ₅ H ₁₀ O ₂	44,9	50,2	2,95
42	C(O)OC ₂ H ₅	C(O)OC ₂ H ₅	45,4	67,3	3,64
43	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₄ H ₂₉	49,0	53,7	2,68
44	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	CH ₂ OH	44,7	56,4	2,96 2,86
45	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	44,7	56,5	2,92

2.1.2 Selenhaltige Liganden (1,2-Diselenolane)

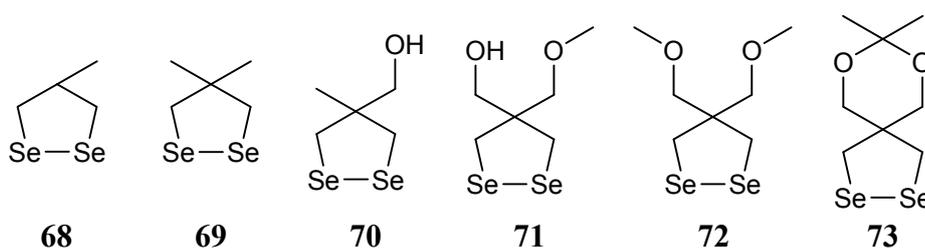


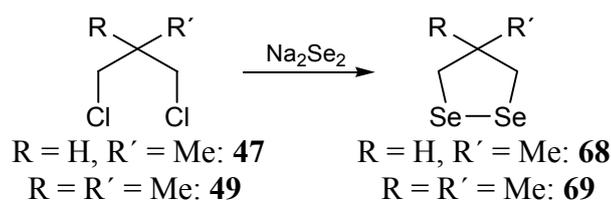
Abbildung 30: Übersicht über die synthetisierten 1,2-Diselenolan-Derivate.

Aufgrund der gleichen Hauptgruppenzugehörigkeit sowie der damit einhergehenden chemischen Ähnlichkeit sind für die 1,2-Diselenolane analoge Synthesewege wie für die 1,2-Dithiolane möglich. Als Ausgangsstoffe dienen hier meist 1,3-Dihalogen- oder 1,3-Ditosylderivate, welche mit Na₂Se₂ umgesetzt werden. Im Unterschied zum Na₂S₂ wird hier das entsprechende Analogon durch Reduktion von elementarem Selen mit NaBH₄ in Ethanol generiert und kann, falls eine höhere Reaktionstemperatur erforderlich ist, nach

Entfernen des Ethanol ebenfalls als Lösung in DMF verwendet werden.^[324] Eine Übersicht der synthetisierten 1,2-Diselenolanderivate ist in Abbildung 30 dargestellt.

2.1.2.1 4-Methyl-1,2-diselenolan (68) und 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (69)

Ähnlich wie die schon beschriebenen Schwefelanaloga **35** und **36** dienten bei diesen Synthesen die entsprechenden chlorhaltigen Verbindungen (1,3-Dichlor-2-methylpropan (**47**) und 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (**49**)) als Edukte, welche jeweils mit einer frisch hergestellten Na₂Se₂-Lösung in DMF umgesetzt wurden (Schema 19).^[324] Durch die Polymerisationstendenz der gering substituierten 1,2-Diselenolane wurde bei Verbindung **68** eine Isolierung nach säulenchromatografischer Reinigung als Reinstoff nicht in Betracht gezogen, die Handhabung in Lösung (Pentan) war jedoch möglich.^[253,330,331] Im Gegensatz dazu konnte die höhersubstituierte Verbindung **69** als Feststoff isoliert werden.^[331-336]



Schema 19: Synthese des 4-Methyl-1,2-diselenolans (**68**) und des 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolans (**69**).

Im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum des dimethylsubstituierten Derivates **69** treten die chemischen Verschiebungen der SeCH₂-Gruppen bei 44,4 ppm auf, was gegenüber dem Schwefelanalogon **36** (δ = 51,3) eine deutliche Hochfeldverschiebung ist. Das quartäre Kohlenstoffatom weist jedoch in beiden Verbindungen (**36**: 47,3 ppm; **69**: 49,2 ppm) einen recht identischen Wert auf. Im Gegensatz dazu wird im ¹H NMR-Spektrum für die am 1,2-Dichalkogenolanring angebonden Protonen ein tieffeldverschobenes Signal beim Selenderivat **69** (δ = 3,08) gegenüber dem schwefelhaltigen Derivat **36** (δ = 2,85) beobachtet. Sowohl das ¹³C{¹H} NMR-Spektrum als auch das ¹H NMR-Spektrum des Diselenolans **69** stimmt mit den schon veröffentlichten chemischen Verschiebungen überein.^[334,335]

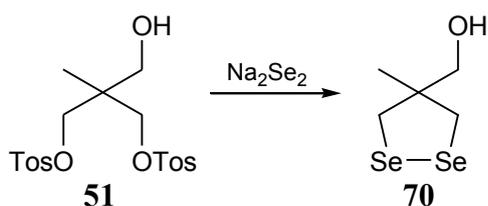
Die Anwesenheit von Selen, welches zu 7,63% aus dem NMR-aktiven Isotop ⁷⁷Se besteht, ermöglicht darüber hinaus die Untersuchung dieser Verbindungsklasse über ⁷⁷Se NMR-Spektroskopie.^[1] So kann für das 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (**69**) eine chemische Verschiebung von 278,5 ppm (Literatur: δ = 289)^[336] gefunden werden. Weiterhin sind, bei geeigneter Auflösung der Spektren, entsprechende Kopplungen in den ¹³C{¹H} NMR- und den ¹H NMR-Spektren zu beobachten, welche sich in dem Auftreten von ⁷⁷Se-Satelliten

deutlich machen. Für die $^1J_{C-Se}$ -Kopplung beträgt die Kopplungskonstante 66,8 Hz, für die $^2J_{H-Se}$ -Kopplung dagegen 15,6 Hz.^[337] Beide Werte stimmen gut mit denen überein, welche man in Dialkyldiseleniden sowie bei den literaturbekannten vergleichbaren Verbindungen finden kann.^[302,332,338]

Für das 4-Methyl-1,2-diselenolan (**68**) wird bezüglich des dimethylsubstituierten Pendants **69** eine Hochfeldverschiebung der am 1,2-Diselenolanring beteiligten Kohlenstoffatome (46,0 ppm für CH, 38,4 ppm für SeCH₂) detektiert. Als Grund hierfür kann das Fehlen des zweiten Substituenten am C-4 angesehen werden, wodurch das System einen verminderten sterischen Anspruch besitzt und somit eine spannungsfreiere Konformation einnehmen kann. Ähnlich wie in den unsymmetrisch substituierten Dithiolanderivaten tritt auch in diesem Fall eine Aufspaltung der Protonensignale der SeCH₂-Gruppen im 1H NMR-Spektrum auf. Die für Verbindung **68** ermittelte C-Se-Kopplungskonstante ist mit 65,5 Hz nahezu identisch mit der des dimethylsubstituierten Derivates **69**, jedoch kann eine entsprechende H-Se-Kopplung aufgrund des komplexeren Kopplungsmusters im 1H NMR-Spektrum nicht ermittelt werden.

2.1.2.2 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (**70**)

Diese Substanz konnte entsprechend dem in Schema 20 dargestellten Syntheseweg aus dem zweifach tosyliertem 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanediol-Derivat **51** und Na₂Se₂ erhalten werden.



Schema 20: Synthese von 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (**70**).

Im $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektrum dieser Verbindung ist durch die Einführung einer Hydroxygruppe im Vergleich zum dimethylsubstituierten Diselenolan **69** eine Hochfeldverschiebung ($\delta = 39,5$) des der Se₂-Einheit benachbarten Kohlenstoffatoms sowie eine Tieffeldverschiebung ($\delta = 54,1$) des quartären Kohlenstoffatoms festzustellen.

Durch das unsymmetrische Substitutionsmuster beim 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (**70**) zeigt sich auch im 1H NMR-Spektrum der diastereotopen SeCH₂-Protonen eine Aufspaltung in zwei Dubletts. Das gleiche Verhalten ist auch im schwefelhaltigen Analogon **37** zu beobachten, jedoch weist das selenhaltige Derivat mit $^3J_{H-H} = 10,4$ Hz eine

kleinere Kopplungskonstante auf. Interessanterweise werden für die jeweiligen Dubletts auch zwei unterschiedliche ${}^2J_{\text{H-Se}}$ -Kopplungskonstanten beobachtet (${}^2J_{\text{H-Se}} = 17,4$ und $13,9$ Hz), welche in der axialen sowie äquatorialen Ausrichtung der Protonen zu begründen ist.

Wie aus Abbildung 31 ersichtlich wird, ist im ${}^1\text{H}$ NMR-Spektrum neben dem gewünschten Signalsatz ein zweiter Signalsatz zu finden. Aufgrund der ähnlichen Lage sowie Aufspaltung der Signale lässt sich auf einen ähnlichen Aufbau der beiden Verbindungen schließen. Unter Einbeziehung des Massenspektrums, welches einen Peak bei $m/z = 166$ sowie einige dazugehörige Fragmentpeaks aufweist, lässt sich die im Produktgemisch enthaltene Verbindung als 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan postulieren, welches in Abbildung 32 dargestellt ist.

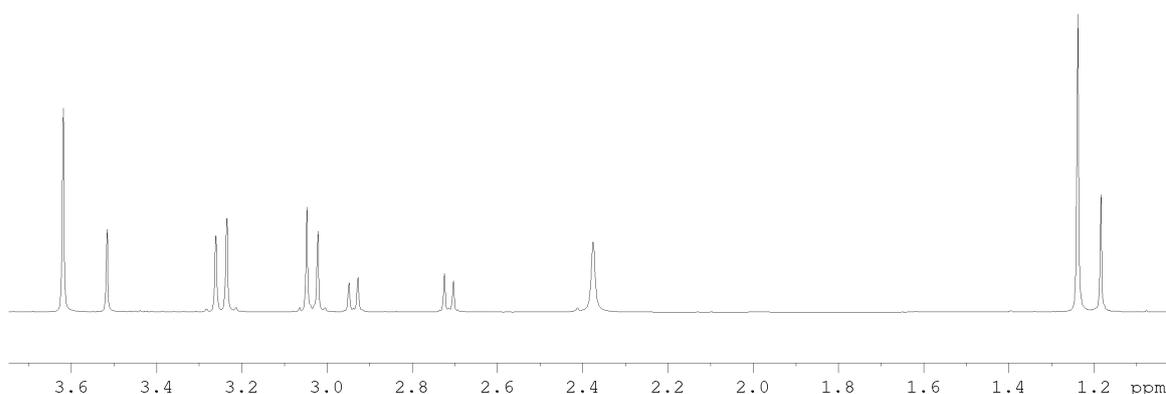


Abbildung 31: ${}^1\text{H}$ NMR-Spektrum des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolans (**70**), welches mit dem 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (**74**) verunreinigt ist.



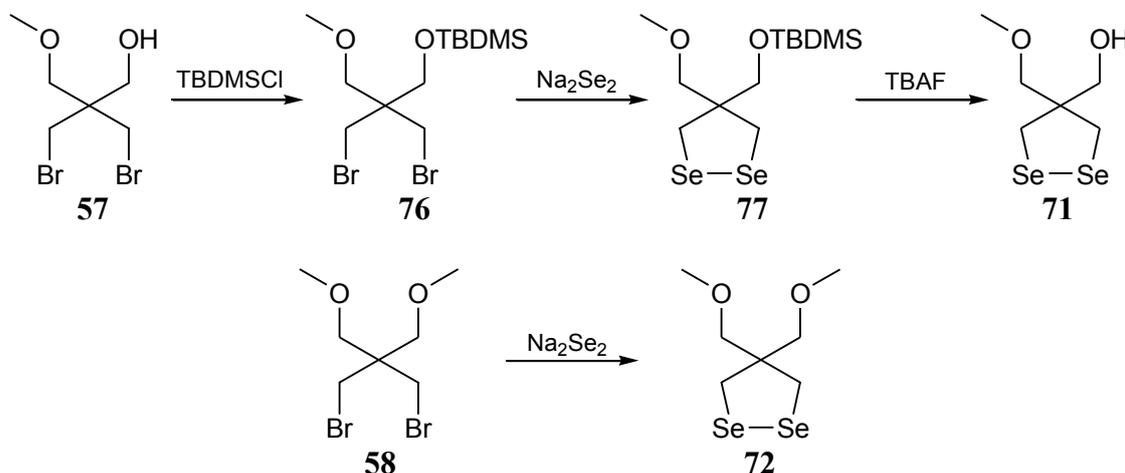
Abbildung 32: 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (**74**), das postulierte Nebenprodukt aus der Synthese des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolans (**70**).

Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Substanzen wird in den ${}^{77}\text{Se}$ NMR-Spektren beobachtet. Während das Diselenolan **70** eine chemische Verschiebung von $279,3$ ppm aufweist, liegt die des Selenetans **74** bei $107,8$ ppm. Weiterhin sind die Kopplungskonstanten zu den benachbarten Protonen und Kohlenstoffatomen beim Selenetan (**74**; ${}^2J_{\text{H-Se}} = 8,6$ Hz; ${}^1J_{\text{C-Se}} = 11,8$ Hz) deutlich niedriger als beim entsprechenden Diselenolan-derivat (**70**; ${}^2J_{\text{H-Se}} = 17,4 / 13,9$ Hz; ${}^1J_{\text{C-Se}} = 67,4$ Hz).^[337]

2.1.2.3 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolan (71) und 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolan (72)

Für diese beiden substituierten 1,2-Diselenolane **71** und **72** konnte der in Schema 21 dargestellte Syntheseweg etabliert werden. Als Ausgangsstoffe dienen die entsprechenden Dibromderivate **57** und **58**, welche auch schon Edukte bei der Synthese der methoxysubstituierten Dithiolanderivate darstellten. Zur Synthese des unsymmetrisch substituierten Diselenolans **71** wurde zunächst die freie Hydroxygruppe des Dibromids **57** durch Umsetzung mit TBDMSCl geschützt. Die so erhaltene Substanz **76** konnte dann durch Reaktion mit Na_2Se_2 in die 1,2-Diselenolanverbindung **77** überführt werden, welche nach Abspaltung der Schutzgruppe mit TBAF das 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolan (**71**) lieferte.^[339]

Bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren zeigt sich, dass die chemischen Verschiebungen der am 1,2-Diselenolansystem beteiligten Kohlenstoffatome nahezu unbeeinflusst von der Derivatisierung der OH-Gruppen ist, was auch bei den Dithiolansystemen der Fall ist. Die Werte für das literaturbekannte 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-diselenolan (**75**; SeCH_2 : $\delta = 35,6$; SeCH_2C : $\delta = 59,0$) liegen im selben Bereich wie die der methoxysubstituierten Verbindungen **71** (SeCH_2 : $\delta = 35,8$; SeCH_2C : $\delta = 57,9$) und **72** (SeCH_2 : $\delta = 35,9$; SeCH_2C : $\delta = 57,8$).^[302]



Schema 21: Synthese des 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolans (**71**) und des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (**72**).

Unter Beachtung dieser Ergebnisse deutet sich auch für die 1,2-Diselenolansysteme die Tendenz an, dass es mit steigender Anzahl an sauerstoffhaltigen Substituenten am C-4 zu einer schrittweisen Hochfeldverschiebung der zur Se_2 -Einheit benachbarten CH_2 -Gruppe kommt, wohingegen das quartäre Kohlenstoffatom signifikant tieffeldverschoben wird. Weiterhin scheint auch die chemische Verschiebung in den ^{77}Se NMR-Spektren sowie die

Größe der Kopplungskonstante zu den benachbarten NMR-aktiven Kernen recht unbeeinflusst von den Substituenten in dieser Verbindungsklasse zu sein. Sowohl für **71** (^{77}Se NMR: $\delta = 290,0$; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,5$ Hz; $^1J_{\text{C-Se}} = 67,9$ Hz), **72** (^{77}Se NMR: $\delta = 281,3$; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,6$ Hz; $^1J_{\text{C-Se}} = 67,3$ Hz) als auch bei **75** (^{77}Se NMR: $\delta = 270,0$; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,4$ Hz; $^1J_{\text{C-Se}} = 66,2$ Hz) werden nahezu gleiche Werte beobachtet.

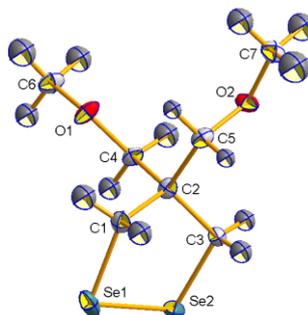


Abbildung 33: Molekülstruktur des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (**72**). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se1-Se2 2,3650(4); Se1-C1 1,971(3); Se2-C3 1,965(2); C1-Se1-Se2 93,01(8); C3-Se2-Se1 90,32(7).

Die Molekülstruktur des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (**72**, Abbildung 33), welche durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurde, zeigt eine Se-Se-Bindungslänge von 2,3650(4) Å. Im Vergleich zu den 1,2-Dithiolansystemen ist dies eine deutliche Verlängerung, welche mit der Zunahme der VAN-DER-WAALS-Radien vom Schwefel hin zum Selen begründet werden kann.^[311,312,340] Vergleichbare Abstände werden auch in den schon publizierten Molekülstrukturen des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-diselenolans (**75**) und des 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolans (**69**) gefunden.^[302,332] Bedingt durch den größeren VAN-DER-WAALS-Radius des Selens sind auch die entsprechenden C-Se-Bindungen in Vergleich zu den 1,2-Dithiolansystemen deutlich verlängert. Ein entscheidender Unterschied besteht jedoch beim Diederwinkel bezüglich der Chalkogen-Chalkogen-Achse, welchen in diesem Fall einen Wert (C1-Se1-Se2-C3) von 8,9° annimmt, deutlich weniger als in vergleichbaren 1,2-Dithiolansystemen. Als Folge dessen sowie der veränderten Bindungslängen wird für beide Systeme eine unterschiedliche Konformation der Ringe beobachtet (Abbildung 34).

Eine interessante Anordnung des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (**72**) im Kristall, welche in Abbildung 35 dargestellt ist, wird durch die Möglichkeit von nicht-bindenden intermolekularen Se-Se-Wechselwirkungen erreicht. Als Ursachen für diese kurzen Se-Se-Abstände wird die Interaktion zwischen den nicht bindenden p-Orbitalen am Selen und den leeren σ^* -Orbitalen einer benachbarten Selen-Selen-Bindung angesehen ($n_{\text{Se}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Se-Se}}$).^[341-345] Ähnliche Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen,

welche Einfluss auf die Anordnung der Moleküle im Kristall haben, wurden auch bei anderen Verbindungen beobachtet.^[346-354]

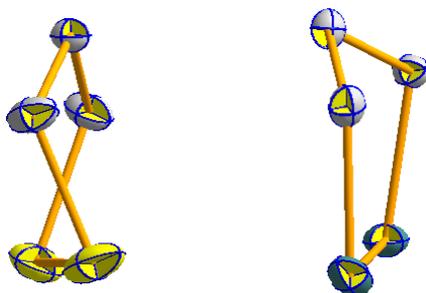


Abbildung 34: Vergleich der Ringkonformation des 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolans (**39**, links) und des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (**72**, rechts). In beiden Fällen sind jeweils nur die Kohlenstoff- und Chalkogenatome des Dithiolan- bzw. Diselenolanringes dargestellt.

Als Folge der Se-Se-Wechselwirkungen kommt es im Kristall (Abbildung 35) zu einer etwas verzerrt bandförmigen Anordnung der Selenatome, wobei die einzelnen Bänder jeweils parallel zueinander in einer Schicht liegen. Innerhalb eines Bandes werden intermolekulare Se-Se-Abstände von 3,28 und 3,59 Å gefunden, was noch weniger ist als beim schon beschriebenen 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-diselenolan (**75**). Diese Abstände sind geringer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der Selenatome (3,8 Å) und liegen teilweise sogar unter dem Wert, der in elementarem grauen Selen für den Abstand der einzelnen Stränge untereinander (3,43 Å) gefunden wird.^[1,311,312,332,340,341]

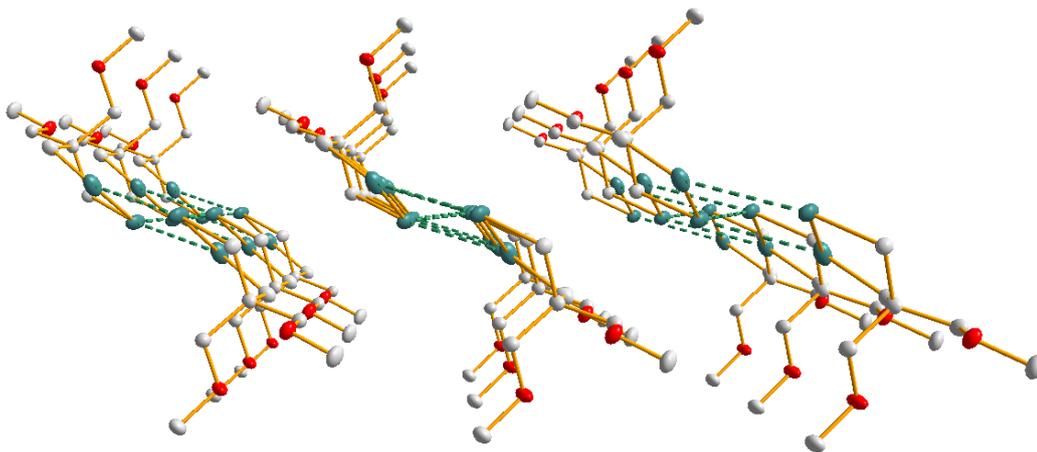
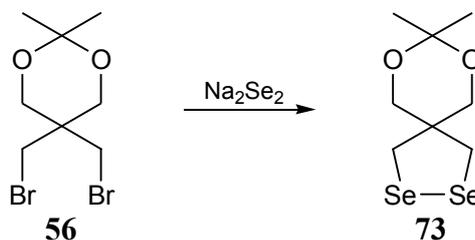


Abbildung 35: Anordnung der Moleküle von **72** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

2.1.2.4 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (**73**)

Über den in dieser Arbeit schon mehrfach erwähnten Syntheseweg konnte auch das 1,2-Diselenolanderivat **73** gemäß Schema 22 synthetisiert werden. Als Ausgangsstoff diente

auch hier die entsprechende Dibromverbindung **56**, welche mit Na₂Se₂-Lösung zur Reaktion gebracht wurde.



Schema 22: Synthese von 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (**73**).

Sowohl im ¹³C{¹H} NMR- als auch im ¹H NMR-Spektrum sind typische Resonanzen zu erkennen, welche den am 1,2-Diselenolansystem beteiligten Atomen zugeordnet werden können. So wird das charakteristische der Se₂-Einheit benachbarte Signal der CH₂-Gruppe im ¹H NMR-Spektrum bei 3,23 ppm und im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum bei 36,2 ppm gefunden. Die Kopplungskonstanten betragen für die H-Se-Kopplung 15,4 Hz und für die C-Se-Kopplung 68,4 Hz, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den bisher untersuchten Systemen ist.

Auch diese Substanz **73** konnte ähnlich wie das bereits erwähnte 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (**70**) nicht als Reinstoff isoliert werden. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen taucht hier ein zweiter Signalsatz auf, der auf die Anwesenheit einer chemisch ähnlich aufgebauten Verbindung schließen lässt. Diese konnte zweifelsfrei als das Monoselenderivat **78** identifiziert werden (Abbildung 36), was auch durch eine Synthese dieser Substanz und Abgleich der NMR-spektroskopischen Daten bestätigt wurde (siehe auch Abschnitt 2.1.3.2).

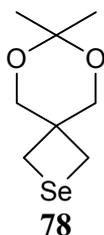


Abbildung 36: Nebenprodukt der Synthese von 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (**73**): 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonan (**78**).

Im Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decans (**73**) konnte das erwartete Strukturmotiv bestätigt werden (Abbildung 37). Dieses Diselenolanderivat nimmt eine ähnliche Konformation wie das 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolan (**72**) ein, was den schon erwähnten kleinen Diederwinkel um die Se-Se-Achse zur Folge hat.

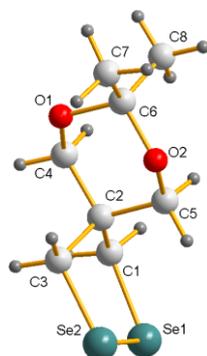


Abbildung 37: Motiv des 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decans (**73**).

Weiterhin wird auch in der supramolekularen Anordnung die Ausbildung eines schichtartigen Aufbaus deutlich, was ein deutliches Indiz für das Vorhandensein von Selen-Selen-Wechselwirkungen ähnlich wie im Derivat **72** ist (Abbildung 38). Obwohl eine genaue Bestimmung dieser Abstände aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht möglich ist, scheinen sie doch deutlich unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien zu liegen.

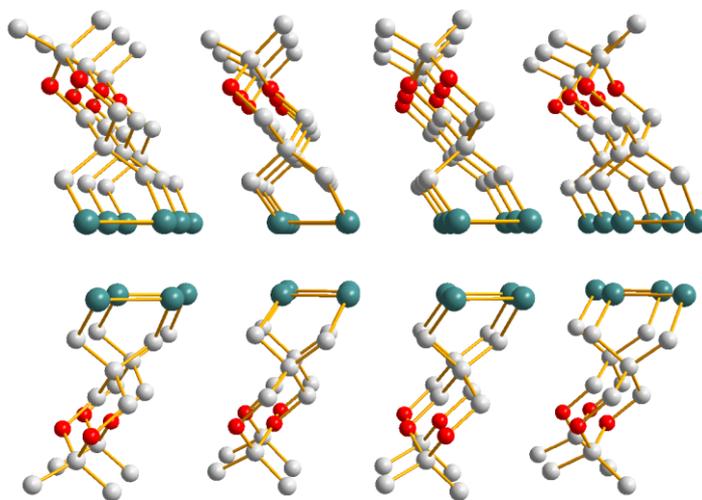


Abbildung 38: Anordnung des 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decans (**73**) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

2.1.3 Weitere Liganden

Zusätzlich zu den bisher durchgeführten Synthesen wurden noch weitere Liganden synthetisiert, die nicht in die Reihe der Dithiolan- oder Diselenolanderivate einzuordnen sind. Dazu gehören sowohl die beiden Verbindungen **79** und **80**, die Schwefel und Selen enthalten, als auch das Selenetanderivat **78** und das 1,2-Dithia-5-azepan (**81**). Eine Übersicht ist in Abbildung 39 dargestellt.

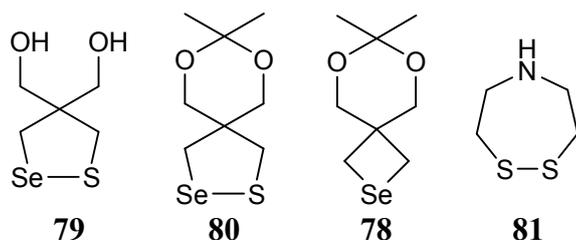
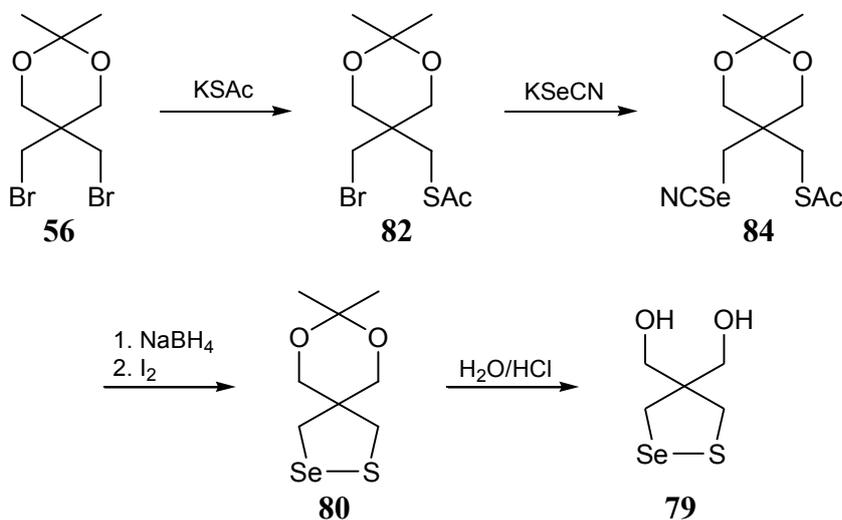


Abbildung 39: Weitere synthetisierte Liganden, welche nicht zur Stoffklasse der 1,2-Dithiolane und 1,2-Diselenolane gehören.

2.1.3.1 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolan (79) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decan (80)

Zur Synthese dieser beiden Liganden (79 und 80) musste eine andere Synthesestrategie angewendet werden, welche die Isolierung und Aufreinigung der Zwischenprodukte erlaubt (Schema 23). Zunächst wurde das Dibromid **56** mit einer frisch hergestellten äquimolaren Menge an Kaliumthioacetatlösung umgesetzt und das Produktgemisch, welches neben der gewünschten monosubstituierten Verbindung **82** auch das doppelt substituierte Derivat (**83**, siehe auch 4.2.1.14) sowie den Ausgangsstoff **56** enthielt, säulenchromatografisch aufgetrennt.^[322-325] Anschließend wurde Substanz **82** mit Kaliumselenocyanat umgesetzt und das Produkt **84** erhalten.^[355-358]



Schema 23: Synthese des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolans (79) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decans (80).

Sowohl die SAc- als auch die SeCN-Gruppe sind unter reduktiven und/oder basischer Bedingungen spaltbar, wobei das jeweilige Thiolat oder Selenolat erhalten wird.^[302,322-326,335,355,356] Dieses oxidationsempfindliche Intermediat wurde nach Protonierung ohne weitere Aufreinigung unter inerten Bedingungen als Rohprodukt isoliert und zur Vermeidung von ungewünschter Oligomerbildung wurde an dieser Stelle selektiv der

oxidative Ringschluss unter Nutzung von elementarem Iod vollzogen.^[359] Somit konnte das gewünschte 1,2-Thiaselenolan **80** erhalten werden, welches durch Reaktion mit Wasser unter sauren Bedingungen weiter in das Bis(hydroxymethyl)-Derivat **79** überführt werden konnte.^[339]

Im ¹H NMR-Spektrum des Thiaselenolans **80** sind für die SCH₂- und SeCH₂- Gruppen chemischen Verschiebungen von 3,15 und 3,14 ppm zu beobachten, was im Vergleich zum Schwefelderivat **41** eine Tieffeld- und bezüglich des Selenderivates **73** eine Hochfeldverschiebung bedeutet. Im Falle des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolans (**79**) wird für die dem entsprechenden Chalkogenatom benachbarten CH₂-Einheiten in beiden Fällen eine leichte Tieffeldverschiebung gegenüber dem Dithiolan- (**38**) und Diselenolanderivat (**75**) festgestellt. Sowohl die beobachteten chemischen Verschiebungen im ¹³C{¹H} NMR-Spektren sowie alle beobachteten Kopplungskonstanten hinsichtlich des ⁷⁷Se-Kernes weisen identische Werte wie in den vergleichbaren, ausschließlich schwefel- oder selenhaltigen Derivaten auf.

Bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen in den ⁷⁷Se NMR-Spektren fällt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Signale auf, was auch schon in anderen Thiaselenolanderivaten beobachtet wurde.^[324,360] Diese zeigt sich in den gemessenen Resonanzen von 410,1 (**80**) und 413,0 ppm (**79**).

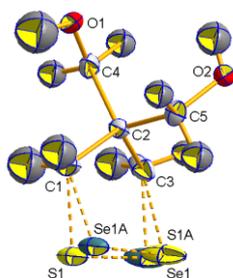


Abbildung 40: Molekülstruktur des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolans (**79**). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Von dem 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolan (**79**) war es möglich, die Molekülstruktur zu bestimmen, welche in Abbildung 40 dargestellt ist. Diese zeigt eine Fehlordnung der Schwefel- beziehungsweise Selenatome, wodurch eine exakte Auswertung der Bindungslängen- und -winkel im Thiaselenolanring wenig Aussagekraft besitzt. Jedoch können einige Rückschlüsse auf die Konformation des 1,2-Thiaselenolansystems gezogen werden, diese scheint in etwa der entsprechenden 1,2-Diselenolane zu ähneln und weist demzufolge einen geringen Diederwinkel bezüglich der Chalkogen-Chalkogen-Achse auf.

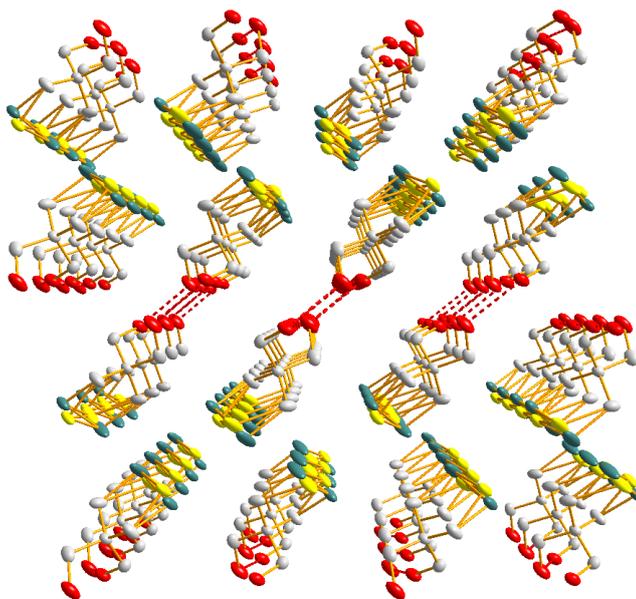


Abbildung 41: Anordnung der Moleküle von **79** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Die supramolekulare Anordnung der Moleküle von **79** im Kristall (Abbildung 41) zeigt ebenfalls starke Ähnlichkeit mit der des 4,4-(Bishydroxymethyl)-1,2-diselenolans (**75**), welche durch eine deutlich ausgeprägte schichtförmige Anordnung der Chalkogenatome bestimmt wird. Innerhalb dieser Schichten werden unter Berücksichtigung der Fehlorderungen intermolekulare Abstände zwischen den einzelnen Chalkogenatomen gefunden, welche im Bereich oder etwas unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome (S und S: 3,60 Å; S und Se: 3,70 Å; Se und Se: 3,80 Å) liegen.^[311,312] Entsprechende Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen zwischen S-Se und Se-Se sind somit nicht auszuschließen.

Weiterhin bildet auch diese Substanz ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückenbindungssystem aus, welches genauer in Abbildung 42 dargestellt ist. Die Hydroxygruppen der einzelnen Moleküle bilden jeweils eine fast ideal quadratische Anordnung, welche auch in dem entsprechenden Dithiolan **38** und dem Diselenolanderivat **75** zu finden ist.^[302] Im vorliegenden Fall betragen die Bindungswinkel (O-O-O) 87,0 und 93,0° und die Abstände zwischen den beteiligten Sauerstoffatomen 2,69 und 2,73 Å. Diese Abstände sind noch unter denen der vergleichbaren Verbindungen **38** und **75** und sprechen für eine starke intermolekulare Wechselwirkung über die OH-Funktionalitäten dieser Verbindung.

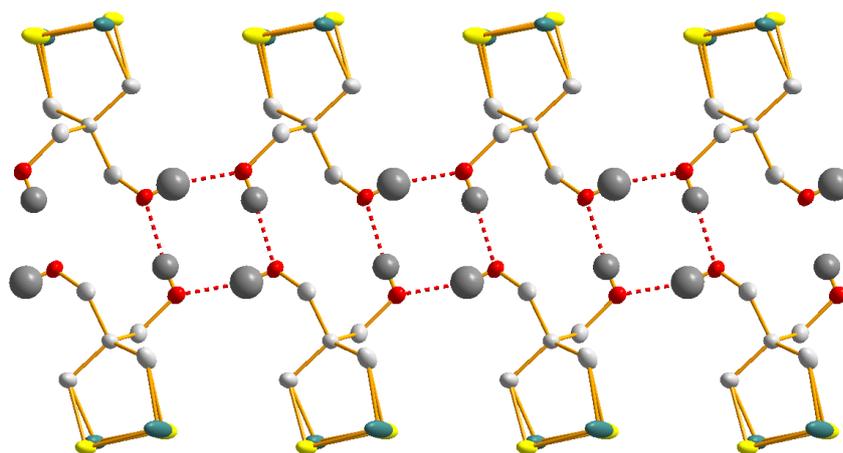
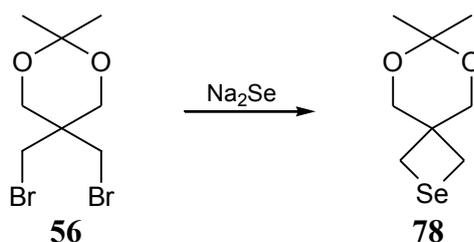


Abbildung 42: Anordnung der Moleküle von **79** im Kristall mit Blick senkrecht zur Achse der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Nur die am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Wasserstoffatome sind gezeigt.

2.1.3.2 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonan (**78**)

Obwohl schon als Nebenprodukt in der Synthese des 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decans (**73**) vermutet, sollte an dieser Stelle eine gezielte Synthese des Selenetanderivates **78** wiederholt werden.^[361-363] Als Edukte dienten die gleichen wie bei der erwähnten Synthese, jedoch wurde durch einen Überschuss an NaBH_4 gezielt das Na_2Se *in situ* erzeugt, welches dann mit einem deutlichen molaren Überschuss des Dibromids **56** zur Reaktion gebracht wurde. Zusätzlich wurde die Reaktion in verdünnter Lösung sowie unter erhöhter Temperatur durchgeführt.



Schema 24: Synthese des 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonans (**78**).

Der Vergleich der NMR-Spektren zwischen denen dieser Synthese und die aus der Synthese des Diselenolanderivates **73** zeigt eine Übereinstimmung mit den Signalen, sodass es sich eindeutig um die gleiche Verbindung handeln muss. Im ^1H NMR-Spektrum wird für den Selenetanring ein Signal bei 2,84 ppm beobachtet, was zudem eine Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-Se}} = 8,70$ Hz aufweist. Beide Werte sind deutlich niedriger als im entsprechenden fünfgliedrigen Pendant **73**. Die gleiche Tendenz wird auch im dazugehörigen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum beobachtet, sowohl bei der chemischen Verschiebung als auch bei der Kopplungskonstante ($\delta = 42,2$ für SeCH_2C ; $\delta = 17,1$ für

SeCH₂; ¹J_{C-Se} = 12 Hz). Das im ⁷⁷Se NMR-Spektrum auftretende Signal bei δ = 144,5 zeigt ebenfalls eine starke Hochfeldverschiebung.

Schon bei der Synthese des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolans (**70**, siehe Abschnitt 2.1.2.2) wurde ein entsprechendes Selenetanderivat als Nebenprodukt vermutet. Ein Vergleich der Spektrensätze mit dem synthetisierten 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonans (**78**) bestätigt diese Vermutung, denn sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten im Selenetansystem zeigen eine gute Übereinstimmung mit der an dieser Stelle synthetisierten Substanz.

Von dieser Verbindung war es möglich, durch Sublimation geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, dessen Ergebnis in Abbildung 43 dargestellt ist.

Alle am Selenetanring beteiligten Atome sind fast planar angeordnet, der Winkel zwischen den beiden Ebenen (C1-Se1-C3 und C1-C2-C3), welche über eine gedachte C1-C3-Bindungsachse verbunden sind, beträgt lediglich 9,0°. Neben dem C3-Se1-C1-Winkel, welcher mit 73,73(10)° besonders niedrig ausfällt, zeigen auch alle anderen Innenwinkel deutliche Abweichungen vom idealen Bindungswinkel (109,47° für ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom), was letztendlich eine hohe Ringspannung zur Folge hat.

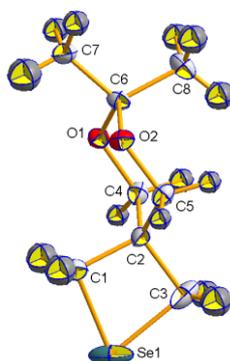


Abbildung 43: Molekülstruktur des 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonans (**78**). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-Se1 1,969(2); C3-Se1 1,963(3); Se1-C1-C2 92,49(14); C1-C2-C3 100,14(19); C2-C3-Se1 92,91(15); C3-Se1-C1 73,73(10).

Ähnlich wie die bisher untersuchten Diselenolanderivate **72** und **73** ist in der Anordnung der Moleküle im Kristalle eine deutliche Tendenz zur Ausbildung von „selenreichen Schichten“ erkennbar (Abbildung 44). Jedoch betragen die kürzesten intermolekularen Se-Se-Abstände 3,88 Å, was etwa der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien des Selens entspricht.^[311,312] Die Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen sind demzufolge als eher schwach einzustufen.

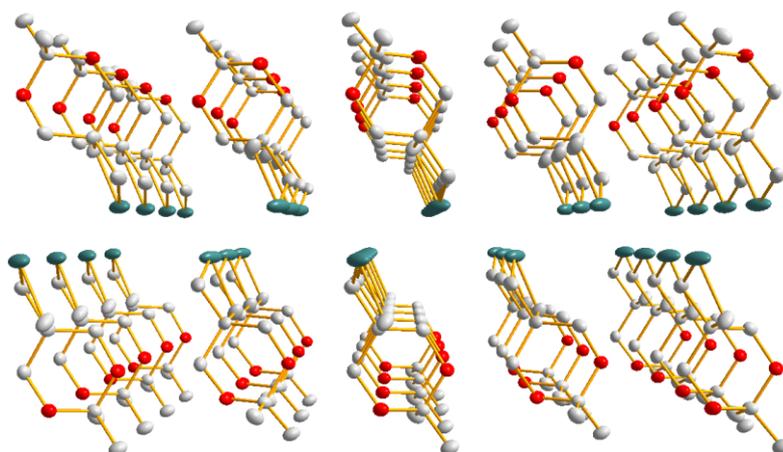
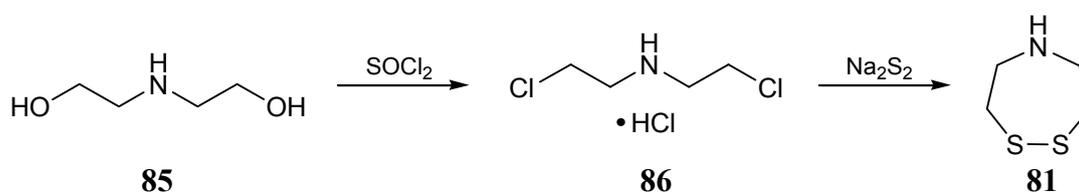


Abbildung 44: Anordnung der Moleküle von **78** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

2.1.3.3 1,2-Dithia-5-azepan (**81**)

Gemäß dem in Schema 25 dargestellten Weg konnte dieser Ligand synthetisiert werden. Ausgehend vom Bis-(2-hydroxyethyl)amin (**85**) wurde dieses zunächst unter Nutzung von Thionylchlorid in das Bis-(2-chlorethyl)amin (**86**) überführt, welches als Hydrochlorid isoliert werden konnte.^[364] Durch Umsetzung mit einer wässrigen Na_2S_2 -Lösung (hergestellt aus der Reaktion von $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und Schwefel im äquimolaren Verhältnis) konnte das 1,2-Dithia-5-azepan (**81**) nach Wasserdampfdestillation und säulenchromatografischer Aufreinigung in reiner Form als gelbes Öl erhalten werden.^[365,366]



Schema 25: Synthese von 1,2-Dithia-5-azepan (**81**).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum dieser Substanz wird für die der Disulfideinheit benachbarte CH_2 -Gruppe eine chemische Verschiebung von 42,2 ppm beobachtet, was eine leichte Hochfeldverschiebung bezüglich aller bisher erwähnten 1,2-Dithiolanderivate darstellt und als Effekt der veränderten Ringgröße gedeutet werden kann. Für die andere CH_2 -Gruppe tritt dagegen eine Resonanz bei $\delta = 50,8$ auf. Im Gegensatz dazu weist die SCH_2 -Gruppe im ^1H NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung auf, welche im Bereich der bisher untersuchten 1,2-Dithiolane liegt. Weiterhin wird noch ein charakteristisches Signal bei 2,00 ppm beobachtet, welches durch das Proton am Stickstoff hervorgerufen wird.

Obwohl diese Verbindung bei Raumtemperatur als Öl auftritt, konnten entsprechende Kristalle nach Überführung der Substanz in das Hydrochlorid erhalten und deren Molekülstruktur bestimmt werden (Abbildung 45).

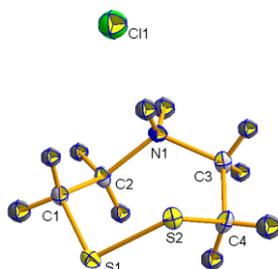


Abbildung 45: Molekülstruktur von 1,2-Dithia-5-azepan-Hydrochlorid (**81**•HCl). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2 2,0389(5); S1-C1 1,8074(15); S2-C4 1,8191(14); C1-S1-S2 101,38(5); C4-S2-S1 100,52(5).

Im Vergleich zu den untersuchten fünfgliedrigen Dithiolanen werden einige Unterschiede bezüglich Bindungswinkel und -längen deutlich. Für die Länge der Disulfidbindung wird mit 2,0389(5) Å ein geringerer Wert beobachtet, gleichzeitig zeigt der Diederwinkel um diese Bindungsachse mit 74,5° eine deutliche Aufweitung. Im Allgemeinen weisen die Winkel (S-C-C und N-C-C) mit 113,07(11) bis 115,97(11)° eine leichte Vergrößerung im Vergleich zu den bisher untersuchten 1,2-Dithiolanen auf. Weiterhin wurde für den C2-N1-C3-Winkel ein Wert von 119,10(11)° ermittelt.

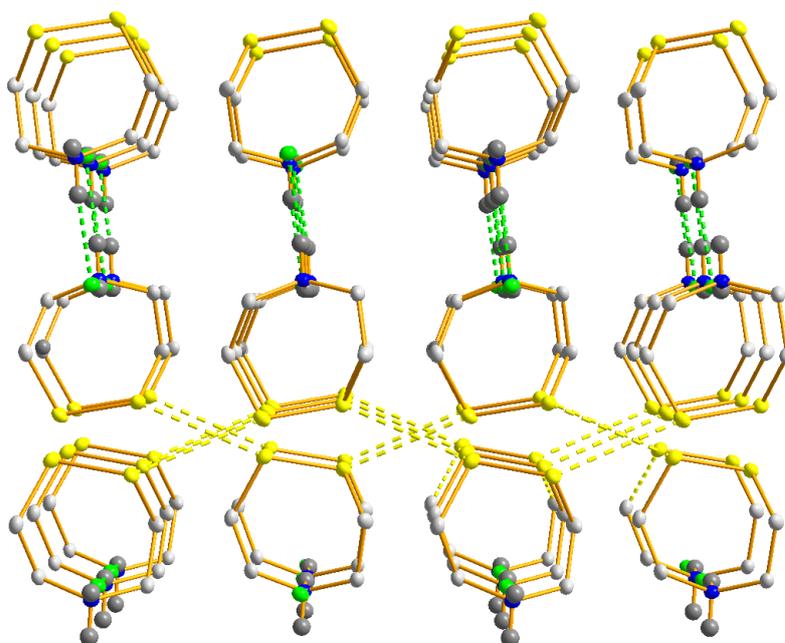


Abbildung 46: Anordnung der Moleküle von (**81**•HCl) im Kristall. Alle nicht am Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligten Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Bedingt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie möglicher Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen zeigt auch die Anordnung von **81**•HCl im Kristall einige interessante Aspekte, auf welche in Abbildung 46 und 47 näher eingegangen wird. Für die Wasserstoffbrückenbindungen, welche jeweils zwischen N und Cl auftreten, werden Abstände von 3,07 und 3,16 Å beobachtet. Weitere Interaktionen in Form von Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen treten zwischen den Schwefelatomen auf und drücken sich mit intermolekularen Abständen von 3,39 Å aus, welche in einer linearen Anordnung zwischen den einzelnen Disulfideinheiten etwa senkrecht zur Achse des Wasserstoffbrückenbindungssystems gefunden werden.

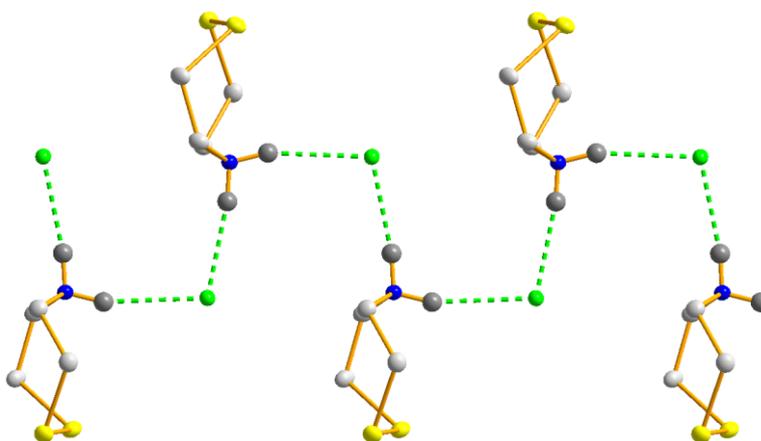


Abbildung 47: Anordnung der Moleküle von (**81**•HCl) im Kristall mit Blick senkrecht auf die Achse der Wasserstoffbrückenbindungen.

2.2 Synthese der [FeFe]-Hydrogenasemodelle

2.2.1 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle

Folgende 1,3-Dithiolato-Komplexe wurden während der praktischen Arbeiten synthetisiert und sollen im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher besprochen werden (Abbildung 48).

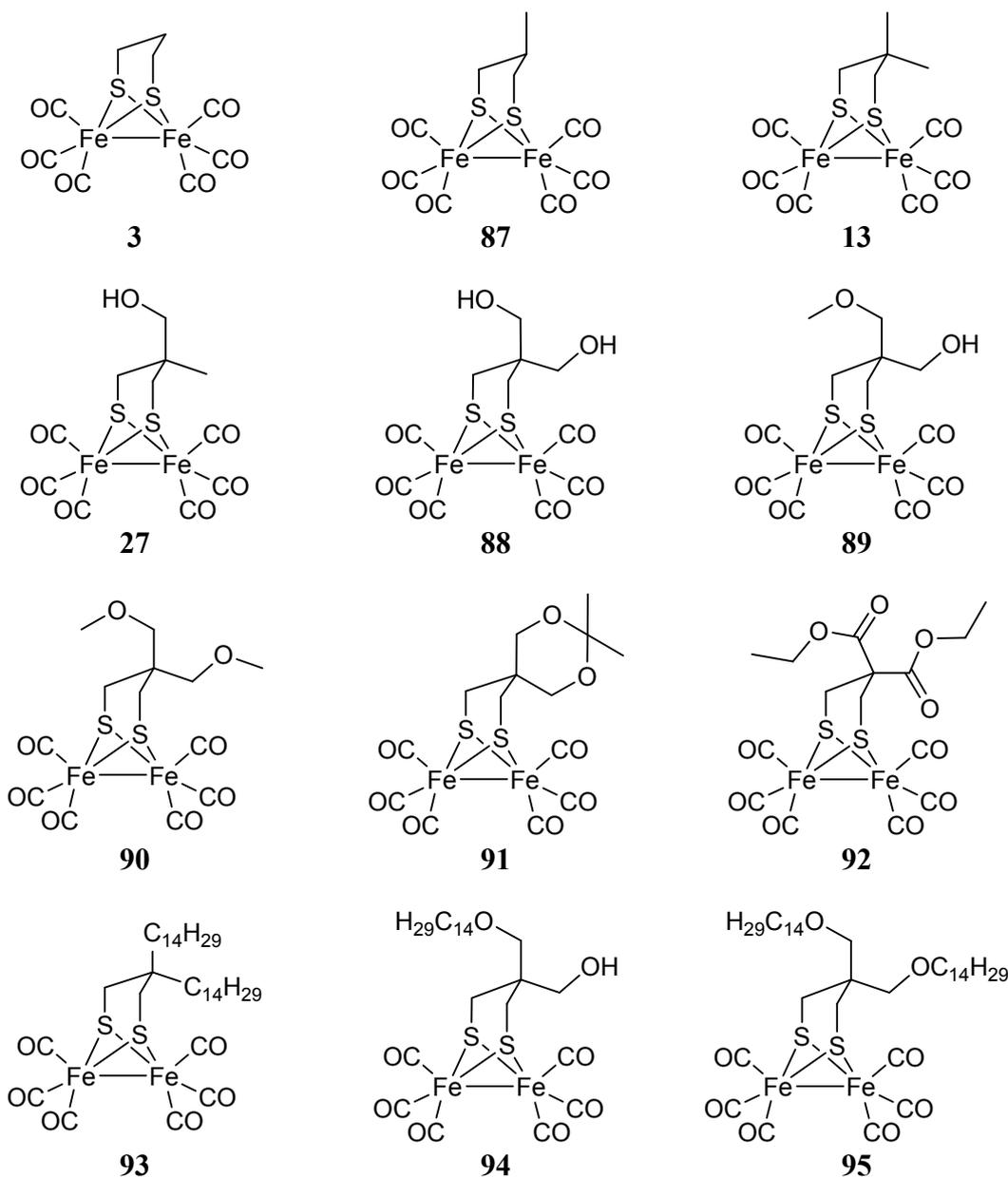
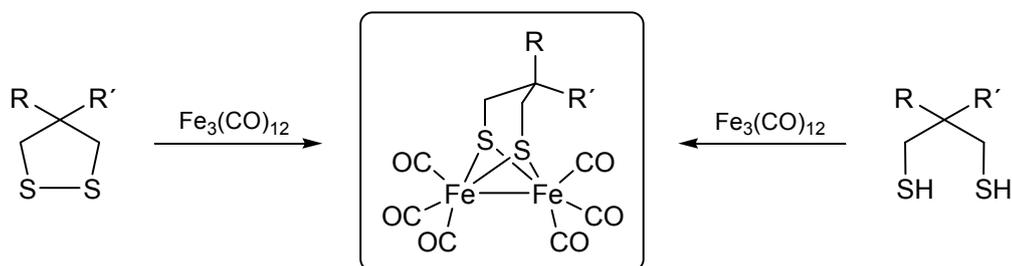


Abbildung 48: Übersicht über die synthetisierten 1,3-Dithiolato-Komplexe.

Hydrogenasemodelle, welche eine 1,3-Dithiolato-Einheit besitzen, sind über den in Schema 26 dargestellten Syntheseweg zugänglich. Dabei sind sowohl die entsprechenden 1,3-Dithiole als auch ihre oxidierten Pendanten, die 1,2-Dithiolane geeignete Ausgangsstoffe, welche mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Toluol umgesetzt werden können und die

gewünschten Produkte liefern.^[130,140,224,241,252,277] Die erreichten Ausbeuten liegen je nach eingesetztem Liganden im Bereich von etwa 30 bis 70%.



Schema 26: Allgemeiner Syntheseweg für die 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle.

Der Verlauf dieser Reaktion ist sehr gut an dem allmählichen Farbwechsel von tiefdunkelgrün ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) nach rotbraun zu erkennen. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung werden die Komplexe in hoher Reinheit erhalten und können für weitere Untersuchungen genutzt werden.

2.2.1.1 Propandithiolato-Komplex und methylsubstituierte Hydrogenasemodelle

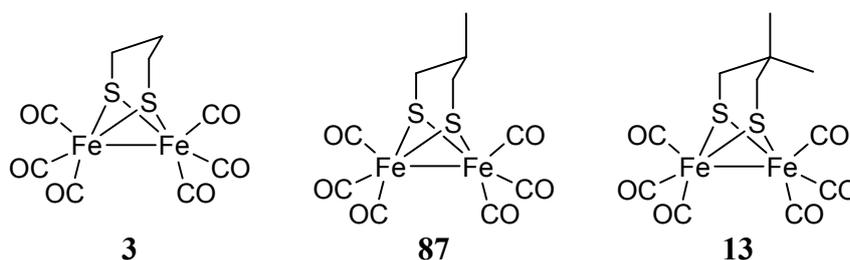


Abbildung 49: Pdt-Komplex (3) und methylsubstituierte Hydrogenasemodelle 87 und 13.

Als wohl eines der einfachsten Hydrogenasemodelle ist der unsubstituierte Propandithiolato-Komplex **3** (pdt-Komplex, Abbildung 49 links), welcher aus der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und 1,3-Propandithiol analog Schema 26 erhalten wurde, aufzufassen. Die gemessenen NMR-Spektren des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexes stehen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.^[128,134,140] Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum dieser Verbindung wird für die Dithiolato-Brücke eine chemische Verschiebung von 23,2 (SCH_2) und 30,3 ppm (SCH_2CH_2) beobachtet, wobei vor allem der Wert für die der Disulfid-Einheit benachbarten CH_2 -Gruppe nahezu identisch mit dem des freien 1,3-Propandithiols ist.^[294] Für die verbleibende CH_2 -Gruppe ist dagegen nach erfolgter Komplexierung eine deutliche Hochfeldverschiebung von etwa 7 ppm zu verzeichnen. Bei Betrachtung des ^1H NMR-Spektrum fällt auf, dass nur für die SCH_2 -Protonen eine

signifikante Verschiebung hin zum höheren Feld bei der Komplexbildung beobachtet wird, die mittlere CH_2 -Gruppe bleibt davon fast unbeeinflusst.

Das methylsubstituierte Derivat des pdt-Komplexes **3** (Verbindung **87**) konnte ebenfalls erfolgreich aus dem entsprechenden 1,3-Dithiol **35** gemäß Schema 26 synthetisiert werden. Auch hier zeigt sich eine sehr starke Übereinstimmung der $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektren des freien Dithiols und des Komplexes **87**. Beim Vergleich der Hydrogenasemodelle **3** und **87** kommt es bei der SCH_2 -Einheit zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung ($\delta = 30,1$), welche durch die Einführung der Methylgruppe zu begründen ist. Dadurch wird ebenfalls eine unsymmetrische Koordinationsumgebung generiert, welche eine starke Beeinflussung auf das 1H NMR-Spektrum hat. Einerseits ist auch hier wieder die Hochfeldverschiebung des gemittelten Signals im Vergleich zu 1,3-Dithiolderivat **35** zu beobachten, andererseits tritt auch eine starke Aufspaltung der SCH_2 -Protonen auf, welche chemisch nicht mehr äquivalent sind und bei etwa 2,55 und 1,30 ppm resonieren.

Im literaturbekannten Hydrogenasemodell **13** setzen sich die bisher beobachteten Trends in den $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektren fort, das der Thiolateinheit benachbarte Kohlenstoffatom zeigt mit 33,4 ppm eine noch höhere Tieffeldverschiebung als die bisher besprochenen Modelle.^[215] Durch die zweifache Methylsubstitution der Dithiolateinheit und der damit verbundenen höheren Symmetrie wird im 1H NMR-Spektrum keine Aufspaltung wie im Derivat **87** beobachtet. Eine Synthese des Modellkomplexes **13** war, anders als in der Literatur, aus dem entsprechenden Dithiolanderivat **36** gemäß Schema 26 erfolgreich.^[215] Bei dieser Variante wird der fünfgliedrige 1,2-Dithiolanring oxidativ an das Fe^0 -Edukt addiert, was die Ausbildung eines sechsgliedrigen Ringes (Einschub jeweils einer Fe-Einheit in das Dithiolansystem) zur Folge hat. Als Resultat dessen sind die Änderungen in den NMR-Spektren (1H , $^{13}C\{^1H\}$) drastischer, als wenn 1,3-Dithiole als Ausgangsstoffe genutzt werden. Generell wird für alle am Ring beteiligten Atome eine erhebliche Verschiebung hin zum höheren Feld beobachtet, welche gleichzeitig auch als Indiz für einen erfolgreichen Verlauf der Komplexbildungsreaktion gesehen werden kann.

Weiterhin können auch die chemischen Verschiebungen der Carbonylliganden in den $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektren betrachtet werden, welche aber für diese Verbindungsklasse alle einen fast identischen Wert aufweisen und kaum von dem Substitutionsmuster der 1,3-Dithiolato-Einheit beeinflusst werden (Tabelle 4). Ausnahme bildet auch hier der monomethylsubstituierte Komplex **87**, welcher in diesem Bereich zwei Signale zeigt. Die höhersymmetrischen Verbindungen **3** und **13** weisen dagegen nur ein Signal bei Raum-

temperatur auf, welche durch die Möglichkeit der Konformationsänderung des C_3S_2Fe -Ringes und der Rotation der $Fe(CO)_3$ -Einheit entsteht und somit alle Carbonylliganden im Mittel als chemisch identisch auftreten.^[215,367] Das unsymmetrisch substituierte Hydrogenasemodell **87** zeigt jedoch für beide $Fe(CO)_3$ -Einheiten eine unterschiedliche chemische Umgebung und somit verschiedene Signale im $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektrum.

Tabelle 4: Chemische Verschiebungen der CO-Liganden in den $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektren sowie deren Absorptionsfrequenzen in den IR-Spektren.

Komplex	δ_{CO}	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}]
3	207,7	2070 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2032, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1982 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1945, b ($\tilde{\nu}_{CO}$)
87	207,6; 207,9	2072 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2060, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2015, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1984, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1973 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1948, b ($\tilde{\nu}_{CO}$)
13	207,7	2077 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2068 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2020, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1991, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1953, b ($\tilde{\nu}_{CO}$)

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der $[FeFe]$ -Hydrogenasemodelle ist die IR-Spektroskopie, mit deren Hilfe direkt Rückschlüsse auf die elektronische Struktur (anhand der Stärke der π -Rückbindung vom Eisenzentrum zu den Carbonylliganden) der Fe_2S_2 -Einheit geschlossen werden können. Von besonderem Interesse sind dabei die Absorptionen der CO-Bindung, welche für die untersuchten Komplexe **3**, **87** und **13** fast identisch sind und gut mit den Literaturwerten übereinstimmen (Tabelle 4).^[367] Auch hier zeigt sich, dass eventuell vorhandene Substituenten am Dithiolato-Linker nur einen geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften dieser Hydrogenasemodelle haben. Da die IR-Spektren im Festkörper aufgenommen wurden, sind diese aufgrund eingefrorener Freiheitsgrade und der damit nicht gewährleisteten Äquivalenz der Carbonylliganden komplizierter aufgebaut (veränderte Bandenbreite und -anzahl) als entsprechende Spektren in Lösung.

Eine weitere Untersuchungsmethode wird durch die Massenspektrometrie gegeben. Charakteristisch ist, in Abhängigkeit der Ionisierungsmethode, das Auftreten des Molpeaks und Fragmentpeaks, welche den sukzessiven Verlust aller CO-Liganden zeigen. Desweiteren ist das Vorhandensein des $[Fe_2S_2]^+$ -Ions zu beobachten. Für die untersuchten Komplexe **3**, **87** und **13** wird dieses Verhalten ebenfalls beobachtet.

Vom neuartigen monomethylsubstituierten Derivat **87** konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, deren Ergebnis in Abbildung 50 dargestellt ist. Kennzeichnend für diese Art von Hydrogenasemodellen ist die Butterfly-artige Anordnung

des Fe_2S_2 -Grundkörpers, in dem jeder Fe-Einheit eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur zuzuordnen ist, welche durch eine gemeinsame Kante miteinander verbunden sind. Für die Fe-Fe-Bindungslänge wird ein Wert von 2,4967(4) Å ermittelt, er liegt damit zwischen denen für den unsubstituierten pdt-Komplex **3** (2,510(1) Å) und dem dimethylsubstituierten Pendant **13** (2,494(6) Å), welche beide im Bereich der typischen Bindungslängen für diese Systeme liegen.^[199,215] Im Vergleich zu den natürlich vorkommenden Hydrogenasen sind diese Bindungslängen jedoch um etwa 0,1 Å kleiner, je nach Oxidationszustand der Eisenionen werden Abstände zwischen 2,55 und 2,62 Å ermittelt.^[70,71,75] Verursacht durch das unsymmetrische Substitutionsmuster des Dithiolato-Linkers wird im Festkörper die sterisch günstigste Konformation bevorzugt, in der die CH_3 -Gruppe weg von dem Fe_2S_2 -Kern ausgerichtet ist. An diesem Beispiel wird die chemische Inäquivalenz der beiden Eisenatome deutlich, die auch in den NMR-Spektren durch Signalaufspaltungen wiederzufinden ist.

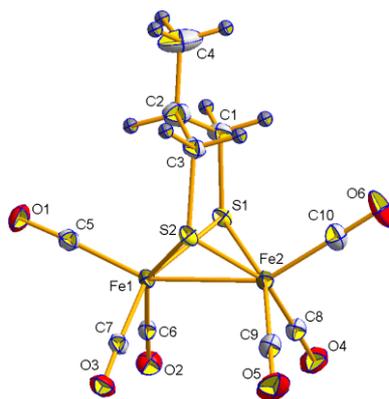


Abbildung 50: Molekülstruktur von **87**. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,4967(4); Fe1-S1 2,2603(6); Fe1-S2 2,2622(6); Fe2-S1 2,2601(7); Fe2-S2 2,2528(7); S2-C3 1,825(2); S1-C1 1,829(2); S2-C3-C2 117,61(18); C3-C2-C1 113,3(2); C2-C1-S1 117,14(18).

Wird das natürliche Vorbild betrachtet, tritt während des katalytischen Zyklus ein verbrückender Carbonylligand auf, welche für den selbigen essentiell ist (Vergleich auch Abschnitt 1.2.4). Um von der in Abbildung 50 dargestellten Struktur zu einer dem natürlichen Vorbild ähnlichen zu kommen ist es notwendig, eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit zu drehen, wodurch der sogenannte „rotated state“ generiert wird (Abbildung 51). Dieser Effekt ist einhergehend mit der Schwächung der Eisen-Eisen-Bindung, welche durch einen vergrößerten Abstand zwischen den beiden Eisenatomen gekennzeichnet ist. Im natürlichen Vorbild wird der „rotated state“ über Wechselwirkungen der Liganden mit dem Proteiniumfeld stabilisiert und ermöglicht.^[215] In diesem Zusammenhang kommt der sterische Einfluss des Dithiolato-Linkers zum tragen: je höher der sterische Anspruch,

desto höher die sterische Abstoßung zu den am Eisen befindlichen Carbonylliganden und desto geringer wird die Barriere für die notwendige Rotation.^[215,367,368] Einige Parameter, wie stark die angesprochene Beeinflussung der CO-Liganden durch die Dithiolato-Brücke ist, können aus der Kristallstruktur entnommen werden. Zu nennen sei hier einerseits der Torsionswinkel, welcher durch die beiden apikalen C-Atome und die Fe-Fe-Achse gebildet wird (siehe auch Abbildung 61 rechts), und andererseits kann auch direkt der Winkel der apikalen Carbonylliganden bezüglich der Fe-Fe-Achse ermittelt werden. Dieser nimmt dabei umso höhere Werte an, je stärker die sterische Abstoßung zwischen den apikalen Carbonylliganden und dem Dithiolato-Linker ist. Hinsichtlich des Torsionswinkels gilt ebenso, dass ein größerer Winkel auch eine stärkere sterische Beeinflussung zwischen Carbonylliganden und dem Dithiolato-Linker vermuten lässt.

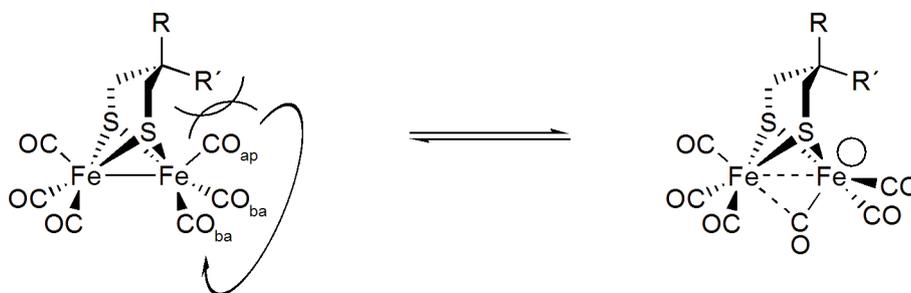


Abbildung 51: Ausbildung des „rotated state“ (rechts).

In dieser Reihe der hier beschriebenen Hydrogenasemodelle steigt mit der Anzahl der Methylsubstituenten auch der sterische Anspruch des Dithiolato-Linkers, wodurch auch die Anordnung der Carbonylliganden in der oben beschriebenen Weise beeinflusst wird. So wird beim unsubstituierten pdt-Komplex **3** keine Torsion ($C_{ap}-Fe-Fe-C_{ap}$) beobachtet und die Winkel $Fe-Fe-C_{ap}$ betragen jeweils $148,32(9)^\circ$, beim monomethylsubstituierten Pendant **87** kann dagegen schon ein Torsionswinkel von $5,2^\circ$ festgestellt werden.^[199] Gleichzeitig weist der Winkel zwischen dem apikalen Carbonylliganden auf der sterisch höher belasteten Seite (Fe1 in Abbildung 50) und der Fe-Fe-Achse einen deutlich größeren Wert von $154,60(8)^\circ$ auf, während der entsprechende Winkel der anderen $Fe(CO)_3$ -Einheit (Fe2 in Abbildung 50) mit $148,43(9)^\circ$ nahezu identisch dem des pdt-Komplexes **3** ist.^[199] Erwartungsgemäß tritt der Effekt noch verstärkt beim dimethylsubstituierten Komplex **13** auf, denn hier wird ein Torsionswinkel von $5,7^\circ$ beschrieben.^[215] Für den $Fe-Fe-C_{ap}$ -Winkel an dem der CCH_3 -Einheit zugewendeten Eisenatom wird dementsprechend ein Winkel von $159,90(6)^\circ$ gefunden, während der andere, ähnlich wie bei der monomethylsubstituierten Verbindung **87**, bei $148,07(6)^\circ$ liegt.^[215]

2.2.1.2 Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle

Diese Klasse der Hydrogenasemodelle, welche Hydroxygruppen als Substituenten trägt, konnte ebenfalls nach dem allgemeinen Syntheschema 26 aus dem entsprechendem Dithiolanderivaten (**37** und **38**) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ synthetisiert werden (Abbildung 52).

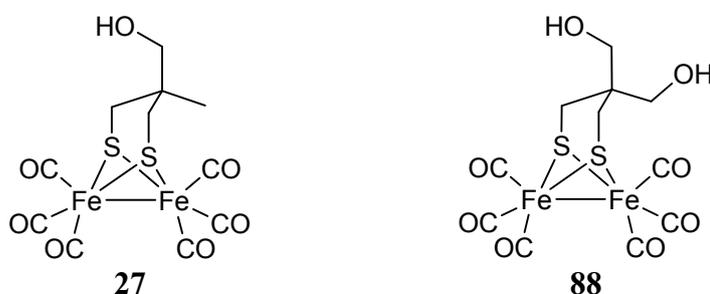


Abbildung 52: Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle **27** und **88**.

Der monohydroxysubstituierte Komplex **27**, welcher schon von XU beschrieben wurde, zeigt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum deutliche Veränderungen des $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ringes im Vergleich zu den dimethylsubstituiertem Derivat **13**.^[240,241] So wird für das quartäre Kohlenstoffatom der Verbindung **27** eine Tieffeldverschiebung von etwa 5 ppm ($\delta = 38,1$) beobachtet, wohingegen die dem Schwefel benachbarten C-Atome eine Hochfeldverschiebung von ebenfalls etwa 5 ppm zeigen ($\delta = 28,3$). Bei dem Hydrogenasemodell **88**, welches eine weitere Hydroxygruppe besitzt, setzt sich dieser Trend fort. Sowohl Richtung als auch die Differenz der beobachteten chemischen Verschiebungen ($\delta = 43,5$ für das quartäre C-Atom, $\delta = 23,4$ für SCH_2) sind identisch wie die, welche sich aus dem Vergleich des Dimethylderivates **13** und der Verbindung **27** ergeben. Ein analoger Gang ist auch schon für die chemischen Verschiebungen der quartären sowie der SCH_2 -Kohlenstoffatome bei den entsprechenden Dithiolanderivaten **36**, **37** und **38** zu sehen. Weiterhin wird wie bei den bisherigen Komplexen eine deutliche Verschiebung der ^{13}C -Signale, welche am $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ring beteiligt sind, im Vergleich zu den jeweiligen freien Liganden (Dithiolanderivate) in Richtung höheres Feld beobachtet. Für die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome werden für die Komplexe **27** und **88** Werte von 207,6 und 208,9 ppm gefunden, was sehr gut mit den schon beschriebenen Hydrogenasemodellen übereinstimmt. Der letzte Wert scheint dennoch etwas zu hoch, dies könnte aber dem verwendeten NMR-Lösungsmittel (Aceton- d_6 , alle anderen CDCl_3) geschuldet sein. Im Gegensatz zu dem bisher beschriebenen Hydrogenasemodell **87**, welches ebenfalls am Dithiolato-Linker ein unsymmetrisches Substitutionsmuster aufweist, zeigt das unsymmetrisch substituierte Hydroxyderivat **27** keine zwei Signale für die Carbonyl-Kohlenstoffatome.

Dagegen wird im ^1H NMR-Spektrum die Asymmetrie umso deutlicher: bei Verbindung **27** wird für die SCH_2 -Gruppen ein stark aufgespaltenes Signal bei etwa 2,30 und 2,00 ppm detektiert, wohingegen das Bis(hydroxymethyl)-Derivat **88** lediglich ein Singulett bei 2,30 ppm zeigt. Weiterhin kann auch die OH-Gruppe NMR-spektroskopisch detektiert werden. Beim Hydrogenasemodell **27** wird diese bei 1,43 ppm gefunden und bei Verbindung **88** bei 4,05 ppm. Auch hier sind die Abweichungen auf das veränderte Lösungsmittel zurückzuführen. Entsprechende OH-Gruppen werden auch in den IR-Spektren sichtbar, in denen die Absorptionen bei Wellenzahlen von 3321 (**27**) und 3278 cm^{-1} (**88**) auftreten. In beiden Fällen deutet die Breite der Absorptionsbande sowie deren Lage auf ein System von Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Während die Molekülstruktur des Komplexes **27** schon bekannt ist, konnte die der neuen Verbindung **88** ebenfalls ermittelt werden. Diese ist in Abbildung 53 dargestellt und zeigt die typische Anordnung des Fe_2S_2 -Kernes, bei der jede Fe-Einheit eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung aufweist.

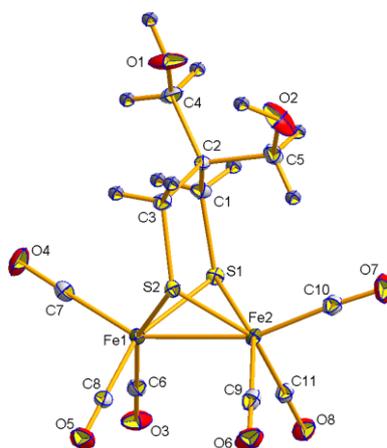


Abbildung 53: Molekülstruktur von **88**. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,5006(5); Fe1-S1 2,2557(8); Fe1-S2 2,2536(8); Fe2-S1 2,2597(8); Fe2-S2 2,2643(8); S2-C3 1,826(3); S1-C1 1,833(3); S2-C3-C2 120,44(19); C3-C2-C1 113,4(2); C2-C1-S1 121,82(19).

Die beobachteten Bindungslängen entsprechen in etwa denen, welche schon für den methylsubstituierten Komplex **87** bestimmt wurden und welche typisch für diese Klasse an Hydrogenasemodellen ist.^[199,215,240] Jedoch hat der steigende sterische Anspruch der Substituenten Einfluss auf die Bindungswinkel. Während die Fe-Fe- C_{ap} -Winkel im Großen und Ganzen etwa denen des dimethylsubstituierten Derivates **13** entsprechen (148,51(9) und 158,49(9)°), wird eine Zunahme des Torsionswinkels C7-Fe1-Fe2-C10 auf 8,2° beobachtet. Weiterhin wird eine deutliche Aufweitung beider C-C-S-Winkel erkennbar, welche im Bereich von etwa 121° liegen. Dieser Effekt ist durch die Abstoßung der

CH₂OH-Gruppen und des apikalen Carbonylliganden erklärbar, welche insgesamt eine Winkelaufweitung im C₃S₂Fe-Ring bewirkt. Im Falle des dimethylsubstituierten Hydrogenasemodells **13**, welches ebenfalls am C2 zwei Substituenten trägt, werden vergleichbare Winkel von 120,94(21) und 120,02(14)° gemessen.^[215]

Durch die Hydroxygruppen wird die supramolekulare Anordnung des Komplexes **88** bestimmt, denn diese bewirken die Ausbildung eines Netzwerkes aus Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich strangförmig durch den Kristall ziehen (Abbildung 54). Innerhalb eines Stranges werden alternierend zwei unterschiedliche [OH]₄-Tetraeder beobachtet, wobei jede OH-Gruppe eines Tetraeders von einem anderen Molekül beigesteuert wird. Innerhalb eines solchen Tetraeders werden O-O-Abstände von 2,86 und 3,09 Å sowie 2,85 und 3,17 Å gemessen, was im Vergleich zu den freien Dithiolanderivat **38** etwas verlängert ist.^[305] Auch bei anderen Hydrogenasemodellen, welche Hydroxygruppen beinhalten, wird im kristallinen Zustand die Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungssystems beschrieben.^[239]

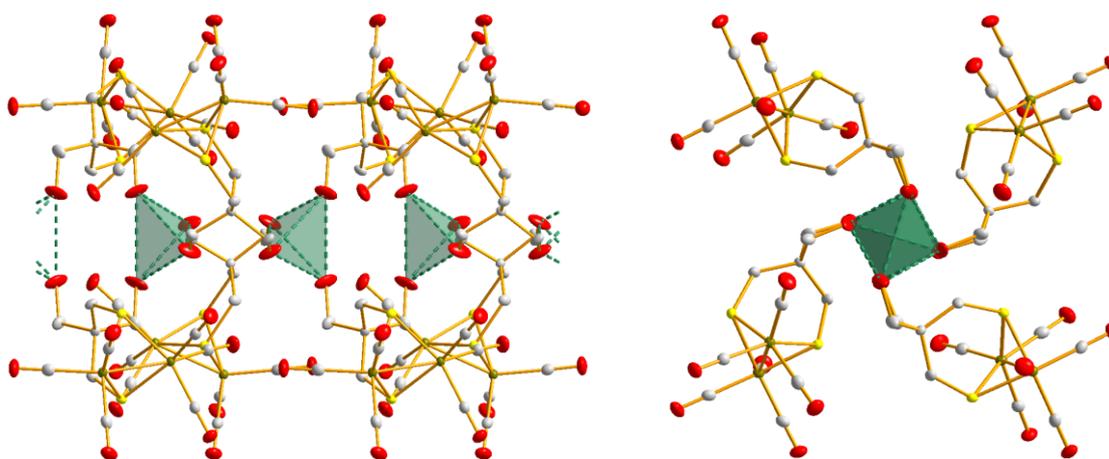


Abbildung 54: Supramolekulare Anordnung des Komplexes **88**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Links: Blick entlang der Achse der [OH]₄-Tetraeder. Rechts: Ansicht um 90° gedreht.

2.2.1.3 Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle

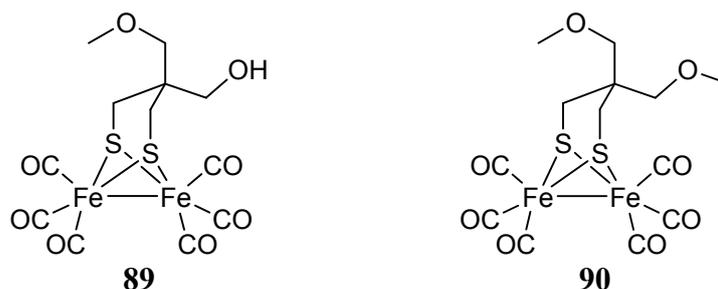


Abbildung 55: Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle **89** und **90**.

Ähnlich wie bei den bisher beschriebenen Hydrogenasemodellen konnte auch hier eine erfolgreiche Synthese unter Nutzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und den Dithiolanderivaten **39** und **40** analog Schema 26 durchgeführt werden (Abbildung 55).

Hinsichtlich der chemischen Verschiebungen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren werden für den $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ring nahezu identische Werte für die beiden Komplexe **89** und **90** wie für die dihydroxy-substituierte Verbindung **88** gefunden. Entsprechende Signale werden bei 23,7 und 41,4 ppm (Substanz **89**) sowie 23,3 und 41,4 ppm (Substanz **90**) detektiert und sind für beide Modelle fast gleich. Somit hat eine Derivatisierung an den OH-Gruppen lediglich einen geringen Einfluss auf den Kern des Komplexes. Jedoch wird ein Verschieben der Resonanzen an den Seitenketten beobachtet. Trägt diese Hydroxygruppen wie bei Modellverbindung **88** wird ein Signal bei 65,3 ppm beobachtet. Werden die OH-Gruppen jedoch durch Methoxygruppen ersetzt (Substanz **90**) kommt es zu einer Tieffeldverschiebung auf 74,8 ppm. In den ^1H NMR-Spektren wird dagegen der umgekehrte Fall beobachtet: das entsprechende Signal unterliegt einer Hochfeldverschiebung von 3,39 auf 3,09 ppm.

Obwohl das Hydrogenasemodell **89** zwei unterschiedliche Substituenten am Dithiolato-Linker trägt, wird keine Aufspaltung des Signals im ^1H NMR-Spektrum detektiert wie in dem schon angesprochenen unsymmetrischen Komplex **27**. Interessanterweise zeigt sich jedoch eine Aufspaltung der Carbonylsignale (207,4 und 207,5 ppm) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum, was wiederum bei Komplex **27** nicht zu sehen war.

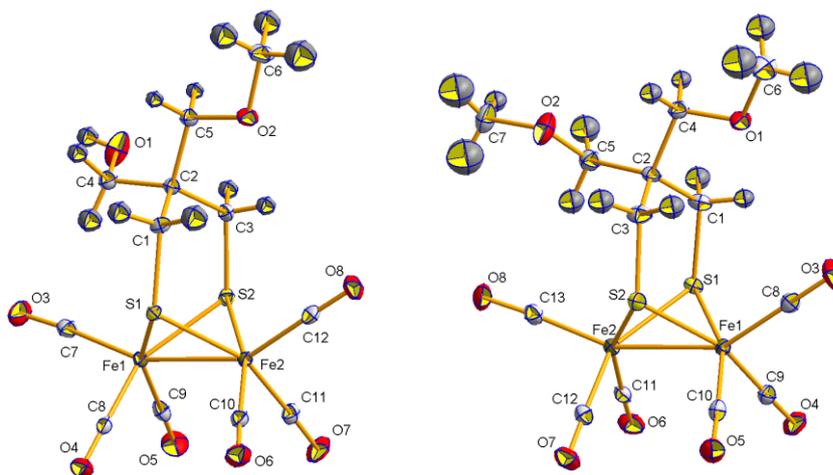


Abbildung 56: Molekülstrukturen von **89** (links) und **90** (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **89**: Fe1-Fe2 2,4985(4); Fe1-S1 2,2656(5); Fe1-S2 2,2748(6); Fe2-S1 2,2567(6); Fe2-S2 2,2583(6); S2-C3 1,835(2); S1-C1 1,832(2); S2-C3-C2 120,26(15); C3-C2-C1 113,49(17); C2-C1-S1 121,26(14). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **90**: Fe1-Fe2 2,5012(4); Fe1-S1 2,2491(6); Fe1-S2 2,2587(6); Fe2-S1 2,2679(6); Fe2-S2 2,2447(6); S2-C3 1,823(3); S1-C1 1,826(2); S2-C3-C2 123,05(17); C3-C2-C1 114,64(19); C2-C1-S1 120,17(17).

Von den Komplexen **89** und **90** konnten geeignete Kristalle erhalten werden, welche durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 dargestellt.

Beide Substanzen weisen die typische Butterfly-Struktur der Fe₂S₂-Einheit auf und zeigen Bindungslängen und -winkel, wie sie auch schon in den anderen besprochenen Komplexen gefunden wurden. Im Falle des unsymmetrisch substituierten Derivates **89** nimmt der Substituent am Dithiolato-Linker mit dem größten Raumbedarf (hier: CH₂OCH₃) die sterisch günstigste Position ein und richtet sich weg vom ebenfalls sterisch anspruchsvollen Fe₂(CO)₆-Kern des Komplexes aus. Solch ein Verhalten wurde auch schon bei dem monomethylsubstituierten Hydrogenasemodell **87** sowie anderen unsymmetrisch substituierten Modellsystemen beobachtet.^[239]

Hinsichtlich des Torsionswinkels scheint sich der bisherige Trend fortzusetzen. Mit steigendem Raumbedarf des Dithiolato-Linkers (Anzahl sowie Raumbedarf einzelner Substituenten) steigt auch der Torsionswinkel C_{ap}-Fe-Fe-C_{ap}. Dieser Effekt kann allgemein als das Resultat der sterischen Abstoßung zwischen den Substituenten am Dithiolato-Linker und dem apikalen Carbonylliganden angesehen werden. In Tabelle 5 wird dieser Trend verdeutlicht. Analog dazu entsprechen die Winkel für die Lage der apikalen Carbonylliganden bezüglich der Fe-Fe-Achse den Werten, welche für die anderen disubstituierten Komplexe beobachtet wurden (**89**: 149,33(7) und 158,77(7)°; **90**: 148,83(8) und 156,17(8)°).

Tabelle 5: Einfluss des Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂CRR'] auf den Torsionswinkel C_{ap}-Fe-Fe-C_{ap} sowie der Winkel Fe-Fe-C_{ap}. Die Winkel für R = R' = H und R = R' = CH₃ sind der Literatur entnommen.^[199,215] Für den Komplex mit R = CH₂OH und R' = CH₃ kann aufgrund der Fehlordnung im Kristall kein verlässlicher Wert angegeben werden.^[240]

Komplex	R	R'	Torsionswinkel [°]	Winkel Fe-Fe-C _{ap} [°]
3	H	H	0	148,3
87	CH ₃	H	5,2	148,4 / 154,6
13	CH ₃	CH ₃	5,7	148,1 / 159,9
27	CH ₂ OH	CH ₃	---	---
88	CH ₂ OH	CH ₂ OH	8,2	148,5 / 158,5
89	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	11,2	149,3 / 158,8
90	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	16,2	148,8 / 156,2

Wie auch schon bei dem anderen Hydroxygruppen-tragenden Hydrogenasemodell **88** zu beobachten war kommt es auch bei Komplex **89** zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im kristallinen Zustand. Diese bilden jedoch keine strangförmige Anordnung, sondern liegen jeweils zwischen zwei gegenüberliegenden Molekülen von **89** vor (Abbildung 57). Der Abbildung ist zu entnehmen, dass zwischen den beiden freien OH-Gruppen eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge (O-O) von 2,87 Å ausgebildet wird, somit steht noch ein zweites Proton für eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung. Eine entsprechende Wechselwirkung wird zwischen der Hydroxygruppe und dem Thiolat-Schwefel des gegenüberliegenden Moleküls gefunden, der Abstand $d(\text{O-S})$ beträgt in diesem Fall nur 3,42 Å. Aufgrund des größeren Atomradius und der geringeren Elektronegativität ist Schwefel ein weitaus schlechterer Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen, was sich in einer deutlich längeren Bindung ausdrückt.^[369-372] Berechnungen an vergleichbaren Modellen zeigen, dass entsprechende H-S-Kontakte zwischen einer Hydroxygruppe und einem Thiolat eines FeS-Proteins eine Länge von etwa 3,3 Å aufweist.^[373] In diesem Fall ist der gefundene Abstand nur unwesentlich länger, sodass von einer wenn auch nur schwachen Wechselwirkung auszugehen ist. Weiterhin wird durch andere Berechnungen ersichtlich, dass an Eisen gebundene Schwefelatome gute Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren sind.^[374]

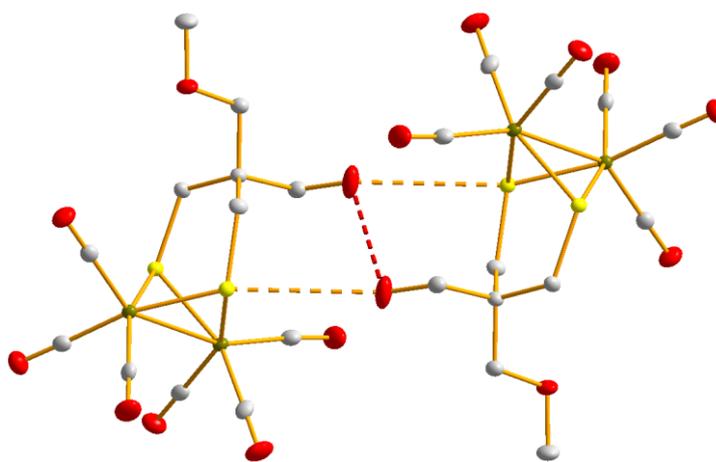
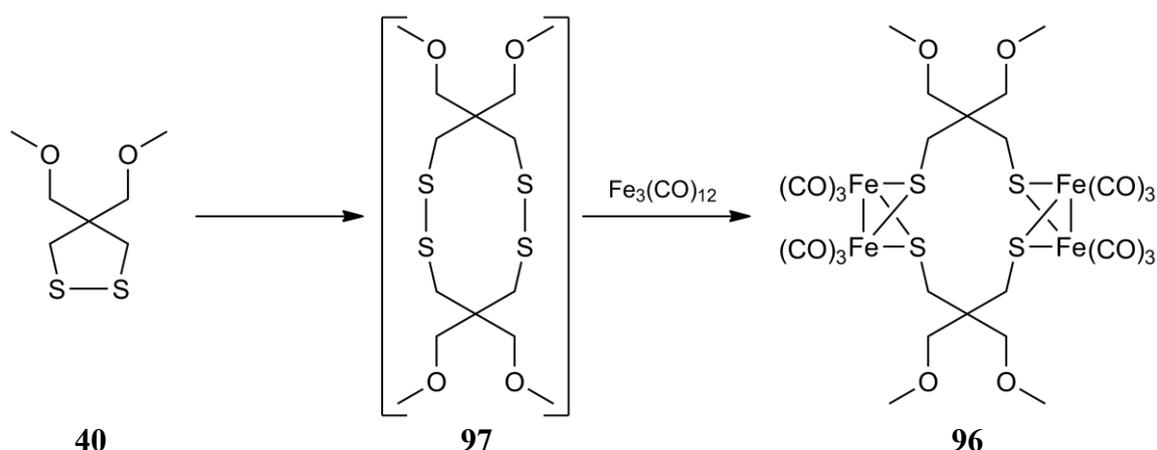


Abbildung 57: Anordnung der Moleküle von **89** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Bei der säulenchromatografischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, welches die Synthese des Bis(methoxymethyl)-substituierten Komplexes **90** lieferte, konnte auch eine zweite Fraktion in geringer Ausbeute erhalten werden. Spektroskopische Untersuchungen

sowie die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass es sich bei dieser Verbindung um das Dimer des gewünschten Komplexes **90** handelt.

Zunächst muss die Frage geklärt werden, wie dieser dimere Komplex **96** entstehen kann. Da manche 1,2-Dithiolan-Derivate zur Oligomerisierung neigen (siehe auch Abschnitt 2.1.1) liegt die Vermutung nahe, dass es bei der Komplexierungsreaktion oder schon während der Lagerung des 1,2-Dithiolans **40** zu einer Dimerisierung gekommen ist. Das dabei entstandene Intermediat **97** kann an den beiden Disulfid-Einheiten mit jeweils einem Äquivalent $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ reagieren, was letztendlich zur Bildung des Komplexes **96** führt. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Schema 27 dargestellt.



Schema 27: Möglicher Reaktionsweg zur Entstehung des dimeren Nebenproduktes **96**.

Die Molekülstruktur von **96** ist in Abbildung 58 dargestellt. Zu erkennen sind die zwei Fe_2S_2 -Einheiten, welche die typische Butterfly-Struktur aufweisen, aber im Gegensatz zu den monomeren Fe_2S_2 -Komplexen sind die Kohlenstoffsubstituenten am Thiolat-Schwefel für jede Fe_2S_2 -Einheit jeweils in axialer und äquatorialer Position ausgerichtet. Dabei besetzt jede Dithiolateinheit nur die axialen beziehungsweise äquatorialen Positionen der beiden Fe_2S_2 -Zentren.

Im Vergleich zum Monomer **90** ist der Fe-Fe-Abstand bei jedem Fe_2S_2 -Zentrum etwas verlängert, die Fe-S-Bindungslängen sind jedoch nahezu identisch. Weiterhin fällt auf, dass die S-C-Bindungslängen der axialen Schwefelatome um etwa $0,03 \text{ \AA}$ größer sind als die der äquatorialen. Die Torsionswinkel $\text{C}_{\text{ap}}\text{-Fe-Fe-C}_{\text{ap}}$ sind auf Grund günstigerer sterischer Ausrichtung der Dithiolato-Linker ebenfalls mit $5,8$ und $7,6^\circ$ geringer als im Monomer, im Einklang damit ist auch die Abwinklung der apikalen Carbonylliganden deutlich schwächer ausgeprägt. Entsprechende Winkel $\text{C}_{\text{ap}}\text{-Fe-Fe}$ liegen im Bereich von $145,06(6)$ und $153,75(5)^\circ$. Weiterhin werden auch durch die höhere Flexibilität für die Winkel zwischen den Fe-Fe-S-Ebenen der beiden Fe_2S_2 -Einheiten Werte von $100,8$ und

101,4° gefunden, wohingegen für das Monomer **90** durch den vorhandenen C₃S₂Fe-Ring, welcher die Ebenen in eine bestimmte Position zwingt, ein größerer Winkel von 106,2° und damit verbunden ein kürzerer Abstand der Schwefelatome untereinander gefunden wird. Weiterhin weisen auch alle Winkel (C-C-C und C-C-S) welche im Grundgerüst der beiden Dithiolateinheiten gefunden werden, Werte zwischen 110,68(13) und 117,51(11)° auf und liegen somit deutlich unter denen des Monomeres **90**. Dies spricht für eine spannungsfreiere Anordnung des Systems.

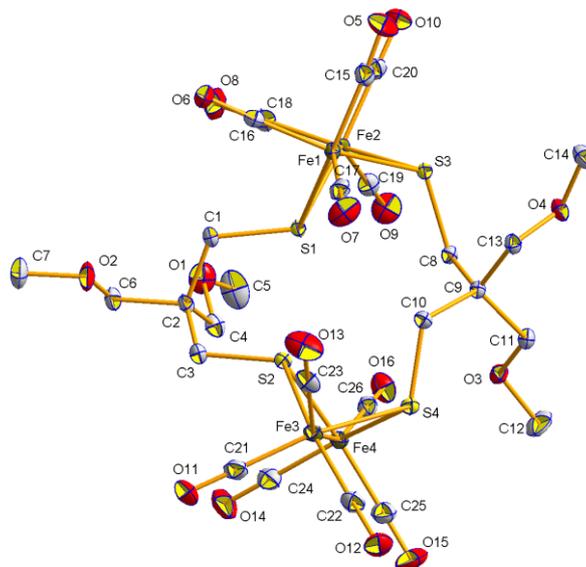


Abbildung 58: Molekülstruktur von **96**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,5158(3); Fe1-S3 2,2794(4); Fe1-S1 2,2446(4); Fe2-S3 2,2733(4); Fe2-S1 2,2562(4); S3-C8 1,8486(16); S1-C1 1,8417(16); Fe3-Fe4 2,5200(3); Fe4-S4 2,2732(5); Fe4-S2 2,2400(4); Fe3-S2 2,2464(4); Fe3-S4 2,2769(4); S4-C10 1,8460(17); S2-C3 1,8300(17); S1-C1-C2 114,18(11); C1-C2-C3 113,52(14); C4-C3-S2 112,53(11); S8-C8-C9 115,90(11); C8-C9-C10 110,68(13); C9-C10-S4 117,51(11).

Nicht nur im kristallinen Zustand wird die Anwesenheit von zwei unterschiedlich ausgerichteten Dithiolato-Linkern beobachtet, diese zeigt sich auch im gelösten Zustand in dem ¹³C{¹H} NMR- sowie dem ¹H NMR-Spektrum der Substanz **96** durch das Auftreten eines doppelten Signalsatzes für das Propandithiolato-Derivat. Weiterhin treten die Resonanzen der Carbonylliganden im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum des Dimers **96** als breites Multiplett bei 207,89 bis 208,94 ppm auf, was im Vergleich zum Monomer **90** eine leichte Tieffeldverschiebung darstellt.

Hinsichtlich der Wellenzahlen in den entsprechenden IR-Spektren werden für die beiden Komplexe **90** und **96** keine großen Differenzen beobachtet, was ähnliche elektronische Eigenschaften für die jeweiligen Fe₂S₂-Kerne impliziert (Abbildung 59).

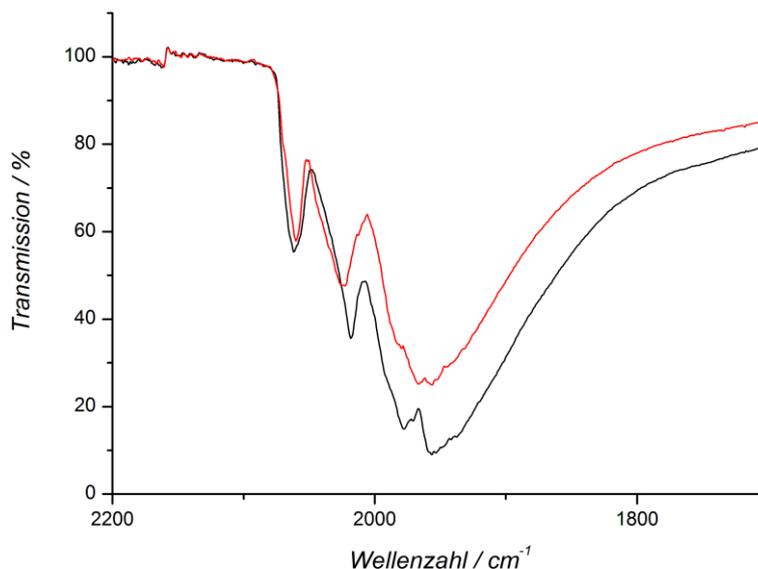


Abbildung 59: IR-Spektren des methoxysubstituierten Derivates **90** (schwarz) sowie des dimeren Produktes **96** (rot) im Bereich der CO-Schwingungen.

2.2.1.4 Weitere schwefelhaltige Hydrogenasemodelle mit sauerstoffhaltigen Substituenten

In Abbildung 60 sind weitere Hydrogenasemodelle dargestellt, welche durch den in Schema 26 dargestellten Syntheseweg aus den Liganden **41** und **42** erhalten werden konnten.

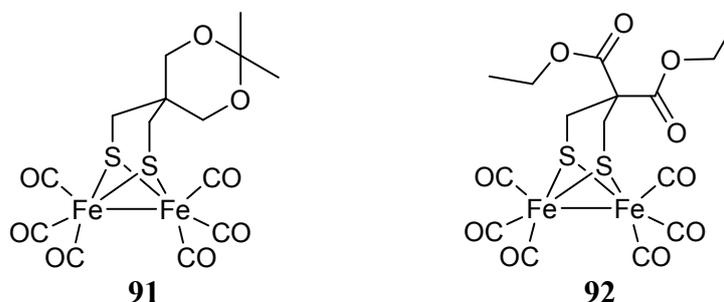


Abbildung 60: Hydrogenasemodelle **91** und **92**.

Bei dem Komplex **91** handelt es sich um das als Ketal geschützte Derivat des Bis(hydroxymethyl)-Derivates **88** und dieser weist ebenfalls wie die methoxysubstituierte Verbindung **90** keine freie OH-Gruppe auf, sondern lediglich eine im Dioxanring eingebaute Etherfunktion. Hinsichtlich der chemischen Verschiebung für den C_3S_2Fe -Ring sind im Vergleich zu dem Bis(hydroxymethyl)-Komplex **88** oder des Dimethoxyderivates **90** im 1H NMR-Spektrum keine nennenswerten Unterschiede zu sehen. Jedoch verursacht der Dioxanring im $^{13}C\{^1H\}$ NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von etwa 5 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom sowie eine leichte Tieffeldverschiebung für das dem Schwefel benachbarte Kohlenstoffatom um etwa 3 ppm.

In der Molekülstruktur des Hydrogenasemodells **91** (Abbildung 61) wird die erwartete Struktur bestätigt und die Bindungslängen- und Winkel des Fe₂S₂-Kernes stehen weitestgehend in guter Übereinstimmung mit denen der anderen schon untersuchten Modellen. Im Festkörper treten jedoch zwei symmetrisch unabhängige Moleküle A und B auf, welche deutliche Unterschiede in den Torsionswinkeln aufweisen.

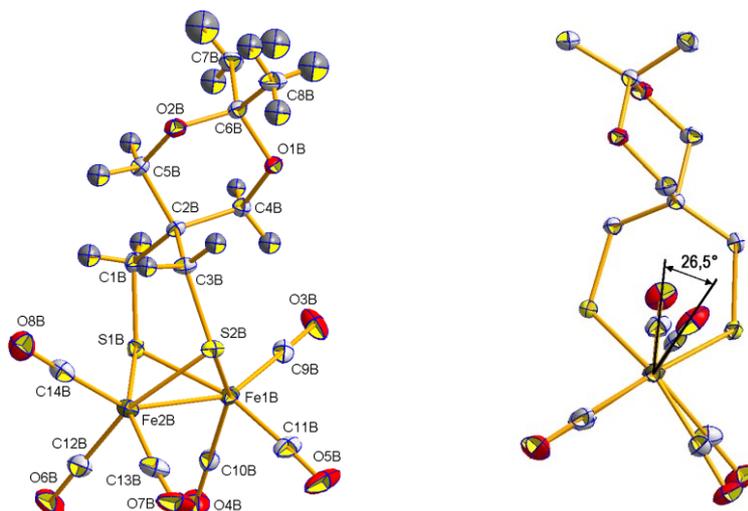


Abbildung 61: Molekülstruktur von **91B** (links) sowie Darstellung des Torsionswinkels mit Blick entlang der Fe-Fe-Achse (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,5034(4); Fe1-S1 2,2352(5); Fe1-S2 2,2809(5); Fe2-S1 2,2553(5); Fe2-S2 2,2602(5); S2-C3 1,8297(18); S1-C1 1,8250(18); S2-C3-C2 119,03(12); C3-C2-C1 114,79(14); C2-C1-S1 123,13(13).

Bei Molekül **91A** wird im Festkörper ein Torsionswinkel von 14,9° bestimmt und die dazugehörigen Fe-Fe-C_{ap}-Winkel betragen 158,28(6) und 146,31(6)°. Diese Werte sind in etwa mit denen der methoxysubstituierten Verbindung **90** vergleichbar, was einen ähnlichen Raumbedarf für den Dioxanring sowie der zwei Methoxymethylgruppen nahelegt (siehe auch Tabelle 5). Weiterhin wird für das Molekül **91B** ein Torsionswinkel von 26,5° gefunden, welcher deutlich höher ausfällt. Jedoch betragen die entsprechenden Fe-Fe-C_{ap}-Winkel lediglich 152,92(7) und 148,17(6)°, was dem unsubstituierten pdt-Derivat **3** sehr nahe kommt.

Es deuten sich hier also zwei Effekte an, wie die Abstoßung des apikalen Carbonylliganden und eines sterisch anspruchsvollen Dithiolato-Linkers kompensiert werden kann. Einerseits wird durch einen größeren Fe-Fe-C_{ap}-Winkel die räumliche Distanz zwischen dem Carbonylliganden und den Substituenten am Linker erhöht, was letztendlich eine günstigere Konformation zur Folge hat. Andererseits kann die Abwinkelung des apikalen Carbonylliganden im Vergleich zu dem unsubstituierten pdt-Derivat **3** auch sehr gering ausfallen, dann muss jedoch der Torsionswinkel sehr hohe Werte annehmen (im vorliegenden Fall entspricht das einer Differenz von über 12°). Welcher

Weg letztendlich bevorzugt wird, ist vermutlich auch eine Folge der Packungseffekte im Festkörper. Zur Beurteilung des sterischen Anspruches der Substituenten am Dithiolato-Linker müssen somit beide Winkel in Betracht gezogen werden, da beide Effekte zusammen und in unterschiedlichen Anteilen auftreten können.

Weiterhin konnte auch ein Hydrogenasemodell, welches zwei Carbonsäureethylester als sperrige Substituenten an der Dithiolat-Einheit aufweist, nach Schema 26 aus dem Dithiolanderivat **42** synthetisiert werden. Dieses ist in Abbildung 60 rechts dargestellt (Verbindung **92**). Nach säulenchromatografischer Aufreinigung des Reaktionsgemisches konnte ein weiteres Produkt isoliert werden, welches sich nach spektroskopischen Untersuchungen als Komplex herausstellte, welchem eine Carbonsäureethylesterfunktion fehlt (Verbindung **98**). Eine vergleichbares Hydrogenasemodell, welches statt des Esters nur eine freie Carbonsäurefunktion aufweist, konnte bereits von VOLKERS beschrieben werden.^[216] Entsprechende Ester mit ähnlichem Aufbau sind ebenfalls bekannt.^[375,376]

Von beiden Substanzen konnten Einkristalle ausreichender Qualität gezüchtet werden, wodurch deren Strukturen röntgenkristallografisch bestätigt wurden. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 62 dargestellt.

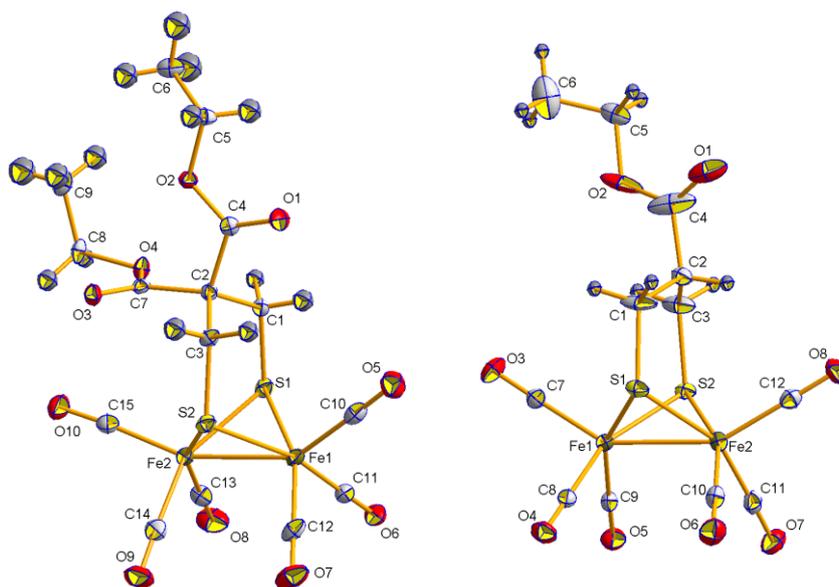


Abbildung 62: Molekülstrukturen des Hydrogenasemodells **92** (links) sowie des Nebenproduktes **98** (rechts), welchem eine Carbonsäureethylesterfunktion fehlt. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **92**: Fe1-Fe2 2,5111(4); Fe1-S1 2,2486(5); Fe1-S2 2,2510(5); Fe2-S1 2,2506(5); Fe2-S2 2,2572(5); S2-C3 1,8257(18); S1-C1 1,8200(18); S2-C3-C2 119,29(12); C3-C2-C1 113,77(14); C2-C1-S1 118,97(12). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **98**: Fe1-Fe2 2,5033(5); Fe1-S1 2,2521(8); Fe1-S2 2,2490(8); Fe2-S1 2,2544(8); Fe2-S2 2,2502(8); S2-C3 1,823(3); S1-C1 1,819(3); S2-C3-C2 119,4(3); C3-C2-C1 118,7(4); C2-C1-S1 118,4(3).

Zur Entstehung dieses Nebenproduktes **98** gibt es auch hier zwei verschiedene Möglichkeiten. Zum Einen kann der Verlust der Carbonsäureethylesterfunktion schon während der Ligandensynthese stattgefunden haben, zum Anderen kann dieser Vorgang auch während der Komplexbildung erfolgt sein. Erstere Möglichkeit scheint plausibler, da die Synthese des Liganden **42** unter basischen Bedingungen erfolgte. Dadurch könnte es zu einer Esterspaltung mit anschließender Decarboxylierung gekommen sein, was dann das in Abbildung 63 dargestellte Zwischenprodukt **99** zur Folge hätte, welches wiederum nach dem in Schema 26 dargestellten Reaktionsweg mit dem $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ reagieren würde. Diverse Nebenprodukte waren in der Produktfraktion des Dithiolans **42** nach säulenchromatografischer Aufreinigung enthalten, was ebenfalls für die erste Möglichkeit spricht.

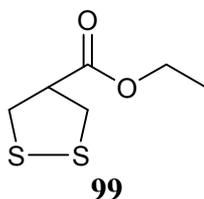


Abbildung 63: Mögliches Nebenprodukt bei der Synthese des 1,2-Dithiolans **42**, welches nach Reaktion mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ das Hydrogenasemodell **98** liefert.

Die Einführung von Carbonsäureethylestersubstituenten zeigt einen stärkeren Einfluss auf die NMR-spektroskopischen Eigenschaften des $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ringes als die Hydroxymethylsubstituenten wie beim Hydrogenasemodell **88**. So wird bei der Anwesenheit eines Carbonsäureestersubstituenten in Komplex **98** eine chemische Verschiebung im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von 48,1 ppm für das SCH_2CH -Kohlenstoffatom beobachtet, bei Anwesenheit von zwei Substituenten im Komplex **92** wird sogar eine chemische Verschiebung von 57,9 ppm für das entsprechende SCH_2C -Kohlenstoffatom gefunden. Beide Werte liegen somit deutlich tieffeldverschoben im Vergleich zu denen des Bis(hydroxymethyl)-substituierten Derivates **88** ($\delta = 43,5$) sowie für den unsubstituierten pdt-Komplex **3** ($\delta = 30,8$). Für die dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatome werden bei den Hydrogenasemodellen **92** und **98** kaum Unterschiede hinsichtlich der chemischen Verschiebung im Vergleich zum Komplex **88** festgestellt, jedoch zeigen die SCH_2 -Protonen im ^1H NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung bei dem zweifach substituierten Hydrogenasemodell **92** im Vergleich zum Komplex **88** (**92**: $\delta = 2,77$; **88**: $\delta = 2,38$). Wie auch schon bei anderen unsymmetrischen Komplexen zu sehen ist, wird auch für das Derivat **98** für jedes Proton der SCH_2 -Einheit ein separates Signal beobachtet. Hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel werden für das symmetrisch substituierte Hydrogenasemodell **92** vergleichbare Werte wie für die anderen bisher untersuchten

Modelle gefunden (Abbildung 62). Die Fe-Fe-C_{ap}-Winkel stimmen mit 157,20(6) und 146,89(6)° recht gut mit denen weiterer dissubstituierter Derivate überein, jedoch beträgt der Torsionswinkel lediglich 1,6°, was für diesen relativ sperrigen Substituenten ziemlich gering erscheint. Als Ursache ist an dieser Stelle die Planarität der Carbonsäureesterfunktion anzusehen. Diese ordnet sich sterisch so an, dass die Abstoßung möglichst gering wird und ein großer Torsionswinkel nicht nötig ist. Ein entsprechender Schnittwinkel zwischen der Fe1-Fe2-C2-Ebene und der Ebene der Carbonsäurefunktion (O3-C7-O4) beträgt 89,9°, was eine senkrechte Anordnung beider Ebenen zueinander sowie die damit verbundene minimale Abstoßung der Estersubstituenten und des apikalen Carbonylliganden bestätigt. Im Vergleich zu den anderen besprochenen Substituenten, welche alle ausnahmslos an dieser Stelle ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom aufweisen, ist diese Anordnung nicht möglich. Als Konsequenz daraus ergibt sich die sterische Abstoßung, welche durch einen höheren Torsionswinkel zwischen Substituent und apikalen Carbonylliganden verringert wird.

In der Molekülstruktur des einfach substituierten Hydrogenasemodells **98** werden Fe-Fe-C_{ap}-Winkel von 150,48(10) und 148,73(9)° beobachtet und der Torsionswinkel beträgt 0,6° (Abbildung 62). Diese Werte sind mit denen des unsubstituierten pdt-Derivates **3** vergleichbar. Weiterhin ordnet sich der Carbonsäureethylestersubstituent ähnlich wie bei der monomethylsubstituierten Verbindung **87** weg vom Fe₂S₂-Kern an. Ein ähnliches Verhalten wird auch für andere Hydrogenasemodelle deutlich, welche ebenfalls Carbonsäureestersubstituenten tragen.^[375] Im Festkörper wird jedoch für **92** im Vergleich zu **87** eine größere Flexibilität des substituierten Kohlenstoffatoms des C₃S₂Fe-Ringes beobachtet, was sich in einer Fehlordnung desselben bemerkbar macht. Dieses kann zwei verschiedene Positionen einnehmen, was bei dem methylsubstituierten Derivat **87** nicht der Fall war. Die geringen Torsions- sowie Fe-Fe-C_{ap}-Winkel sind hier somit als Folge der Fehlordnung beziehungsweise der höheren Flexibilität des substituierten Kohlenstoffatoms anzusehen.

2.2.1.5 Hydrogenasemodelle mit langkettigen Alkylsubstituenten

Neben den bisherigen Hydrogenasemodellen, welche Methylgruppen oder relativ kurzkettige Substituenten beinhalten, kann die in Schema 26 beschriebene Methode auch zur Synthese von langkettig substituierten Hydrogenasemodellen genutzt werden. Die auf diesem Syntheseweg hergestellten Komplexe **93-95** sind in Abbildung 64 dargestellt. Als Ausgangsstoffe dienten die entsprechenden Dithiolanderivate **43**, **44** und **45**.

Von den in Abbildung 64 gezeigten Verbindungen konnte keine durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden, jedoch wurde deren Konstitution durch diverse spektroskopische Methoden (IR, MS, NMR) sowie durch Elementaranalyse bestätigt.

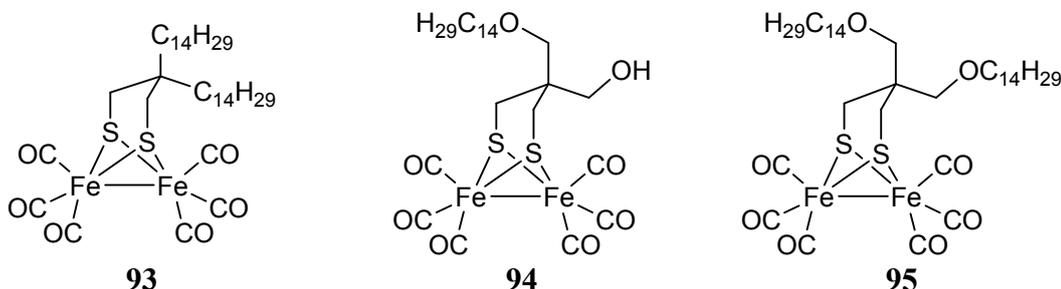


Abbildung 64: Hydrogenasemodelle **93-95**, welche lange Alkylketten als Substituenten tragen.

Der Komplex **93** besitzt genau wie das dimethylsubstituierte Derivat **13** keine Heteroatome in den Seitenketten, demzufolge werden auch ähnliche chemische Verschiebungen in den ^1H NMR-Spektrum beider Substanzen für den $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ring beobachtet. Jedoch ergeben sich in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum einige Unterschiede. So wird beim Hydrogenasemodell **93** für das quartäre Kohlenstoffatom eine Tieffeldverschiebung von etwa fünf ppm ($\delta = 38,2$) im Vergleich zu **13** beobachtet, wohingegen für das SCH_2 -Kohlenstoffatom eine leichte Hochfeldverschiebung von etwa drei ppm zeigt. Letzteres Signal fällt jedoch mit den CH_2 -Signalen der Alkylkette bei etwa 30 ppm zusammen, sodass eine genaue Bestimmung verhindert wird. Hinsichtlich der chemischen Verschiebungen der Carbonylliganden wird eine Resonanz bei 207,7 ppm beobachtet, was sich mit den bisherigen Ergebnissen anderer Hydrogenasemodelle deckt und typisch für diese Art von Komplexen ist. Alle bisher untersuchten Hydrogenasemodelle weisen eine Abweichung von unter einem ppm von diesem Wert auf, was ein Hinweis darauf ist, dass die Substituenten am Dithiolato-Linker nur einen sehr geringen Einfluss auf den Fe_2S_2 -Kern haben.

Weiterhin zeigen die beiden anderen Hydrogenasemodelle **94** und **95** chemische Verschiebungen für den $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ring sowie für die Carbonylliganden in den entsprechenden NMR-Spektren, welche nahezu identisch mit denen des Bis(hydroxymethyl)-substituierten Derivates **90** und des entsprechenden Komplexes **89** mit nur einer Methoxygruppe sind. Ein Effekt, welcher durch den Ersatz der Methylsubstituenten am Sauerstoffatom durch langkettige aliphatischen Alkylketten entsteht, hat somit nur sehr geringe Auswirkungen auf den zentralen Teil dieser Hydrogenasemodelle.

Ähnlich wie bei den anderen unsymmetrisch substituierten Vertretern werden auch bei der Substanz **94** zwei Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum für die Carbonylliganden detektiert. Jedoch zeigt sich in den ^1H NMR-Spektrum nur ein Signal für die SCH_2 -Protonen.

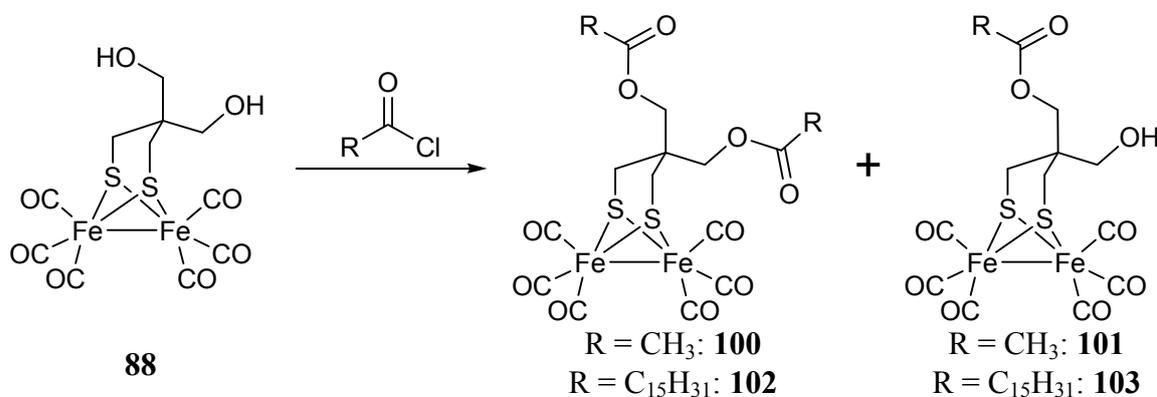
Obwohl die langkettigen Substituenten nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Struktur der Fe_2S_2 -Einheit haben wird das Lösungsverhalten deutlich beeinflusst. So zeigen diese Hydrogenasemodelle eine stark verminderte Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, jedoch ein verbessertes Lösungsverhalten in unpolaren Solventien. Weiterhin können entsprechende langkettige Substituenten als Ankergruppen agieren, wenn Hydrogenasemodelle in membranähnlichen Schichten inkorporiert werden sollen.^[247]

2.2.2 Reaktionen an ausgewählten 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodellen

2.2.2.1 Veresterung an den Seitenketten

Im Allgemeinen gibt es mehrere Möglichkeiten um Reaktionen mit den Hydrogenasemodellen durchzuführen: zum Einen können die Substituenten an dem Dithiolato-Linker modifiziert werden, zum Anderen können auch die Carbonylliganden durch andere Liganden (zum Beispiel Phosphane) substituiert werden. Beide Reaktionen sollen in diesem Abschnitt besprochen werden.

Für die Reaktion der Seitenketten stellt das Hydrogenasemodell **88**, welches zwei Hydroxygruppen trägt, einen idealen Ausgangsstoff für Veresterungsreaktionen dar. Der Reaktionsweg unter Nutzung von Carbonsäurechloriden sowie die dabei erhaltenen Hydrogenasemodelle sind in Schema 28 dargestellt.^[247]



Schema 28: Syntheseweg sowie die dabei erhaltenen Hydrogenasemodelle bei der Veresterung des Bis(hydroxymethyl)-Derivates **88** mit verschiedenen Carbonsäurechloriden.

Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden für die beiden Essigsäureester-Derivate **100** und **101** fast identische chemische Verschiebungen gefunden wie im Ausgangskomplex **88**. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum wird beim einfach veresterten Modell **101** für das quartäre Kohlenstoffatom des $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ringes eine Resonanz bei 41,4 ppm gefunden, währenddessen diese beim zweifach veresterten Modell **100** leicht hochfeldverschoben bei 39,8 ppm liegt. Sowohl in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren als auch in den ^1H NMR-Spektren werden für die SCH_2 -Gruppe praktisch die gleichen chemischen Verschiebungen für alle drei Substanzen (**88**, **100** und **101**) beobachtet. Ausnahme bildet auch hier wieder das unsymmetrisch substituierte Derivat **101**, welches im ^1H NMR-Spektrum statt eines Singuletts zwei Dubletts bei 2,23 und 2,19 ppm zeigt. Als Folge der geringen Linienbreite dieses Spektrums kann in diesem Fall eine Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-H}} = 14,1$ Hz bestimmt werden. Diese liegt sogar etwas höher als die der unsymmetrisch substituierten vergleichbaren 1,2-Dithiolanderivate **37** und **39**. Für die chemische Verschiebung der Carbonylliganden wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum ein Wert von 207,3 ppm beobachtet, der jedoch auch durch die Asymmetrie als zwei eng beieinanderliegende Einzelsignale gesehen wird. Zusammenfassend wird auch hier festgestellt, dass die Derivatisierung an der Hydroxygruppe nur einen geringen Einfluss auf die spektroskopischen (und damit näherungsweise auch auf die elektronischen) Eigenschaften des Fe_2S_2 -Grunkörpers hat.

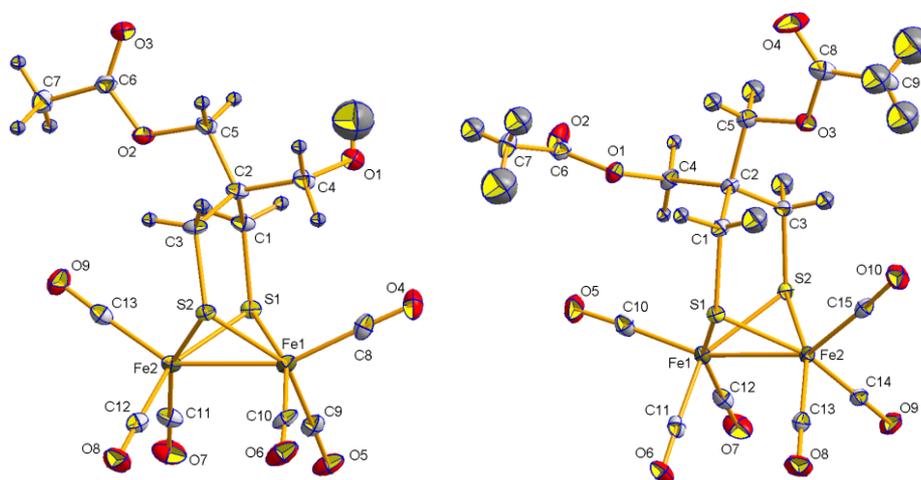


Abbildung 65: Molekülstrukturen der Hydrogenasemodelle **101** (links) und **100** (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **101**: Fe1-Fe2 2,5091(6); Fe1-S1 2,2457(9); Fe1-S2 2,2560(9); Fe2-S1 2,2507(9); Fe2-S2 2,2457(9); S2-C3 1,824(3); S1-C1 1,826(3); S2-C3-C2 120,1(2); C3-C2-C1 115,2(3); C2-C1-S1 122,8(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **100**: Fe1-Fe2 2,5009(4); Fe1-S1 2,2489(6); Fe1-S2 2,2666(6); Fe2-S1 2,2498(6); Fe2-S2 2,2545(6); S2-C3 1,827(2); S1-C1 1,826(2); S2-C3-C2 119,36(15); C3-C2-C1 114,10(18); C2-C1-S1 122,05(15).

Von den Hydrogenasemodellen **100** und **101** war es weiterhin möglich röntgenfähige Kristalle zu erhalten und diese mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 65 dargestellt. Für beide Hydrogenasemodelle **100** und **101** wird wie auch schon bei den anderen Komplexen die typische Butterfly-artige Anordnung gefunden. Hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel werden ebenfalls vergleichbare Werte beobachtet. Jetzt stellt sich die Frage, wie sich der Raumbedarf und damit die Ausrichtung der Carbonylliganden in Abhängigkeit des Veresterungsgrades ändert. Für den doppelt veresterten Komplex **100** wird ein Torsionswinkel $C_{ap}\text{-Fe-Fe-}C_{ap}$ von $16,2^\circ$ gemessen und die dazugehörigen Fe-Fe- C_{ap} -Winkel betragen $156,12(8)$ und $146,33(7)^\circ$. Besonders der Torsionswinkel ist deutlich höher als beim Bis(hydroxymethyl)-Derivat **88**, die Abwinklung der Carbonylliganden liegt jedoch im Bereich anderer zweifach substituierter Hydrogenasemodelle (siehe auch Tabelle 5). Hinsichtlich des Raumbedarfs zeigt dieser Komplex starke Ähnlichkeit zum Bis(methoxymethyl)-Derivat **90**. Somit scheint der sterische Einfluss der Methoxymethylgruppen sowie der veresterten Hydroxymethylgruppen auf die Anordnung der Carbonylliganden nahezu identisch zu sein. Bei dem unsymmetrisch substituierten Modell **101** wird ein Torsionswinkel von $17,9^\circ$ gefunden. Dieser Wert liegt deutlich höher als bei dem vergleichbaren Komplex **89** ($11,2^\circ$; Tabelle 5), welcher ebenfalls eine freie und eine derivatisierte Hydroxygruppe trägt, und über dem doppelt veresterten Pendant **100**. Eine Erklärung für diesen recht großen Torsionswinkel wird durch die beiden Fe-Fe- C_{ap} -Winkel gegeben, welche $154,02(12)$ und $145,24(11)^\circ$ betragen. Diese wiederum sind niedriger als in den Hydrogenasemodellen **89** und **100**, sodass der hohe Torsionswinkel nötig ist um die sterische Abstoßung zwischen den Substituenten des Dithiolato-Linkers und dem apikalen Carbonylliganden zu minimieren. Ähnliche Beobachtungen, welche sowohl die Vergrößerung des Torsionswinkels und/oder eine erhöhte Abwinklung der Carbonylliganden zur Überwindung der sterischen Abstoßung bedingen, wurden auch schon für den Komplex **91** gemacht und deuten sich auch bei Verbindung **92** an.

Weiterhin ist bei dem Hydrogenasemodell **101** eine freie Hydroxygruppe vorhanden, welche im Festkörper Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. Dadurch wird eine Anordnung erreicht, in der jeweils zwei Moleküle gegenüberliegen, welche jeweils über zwei Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind (Abbildung 66). Im Gegensatz zu den Hydrogenasemodellen **88** und **89**, welche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Hydroxygruppen besitzen, treten diese hier zwischen einer OH-Gruppe des einen Moleküls mit dem Carbonylsauerstoff der Carbonsäureesterfunktion des

anderen Moleküls auf. Mit einem O-O-Abstand von 2,77 Å sind sie mit anderen Wasserstoffbrückenbindungen sowohl von Komplexen als auch Liganden hinsichtlich der Bindungslänge vergleichbar.

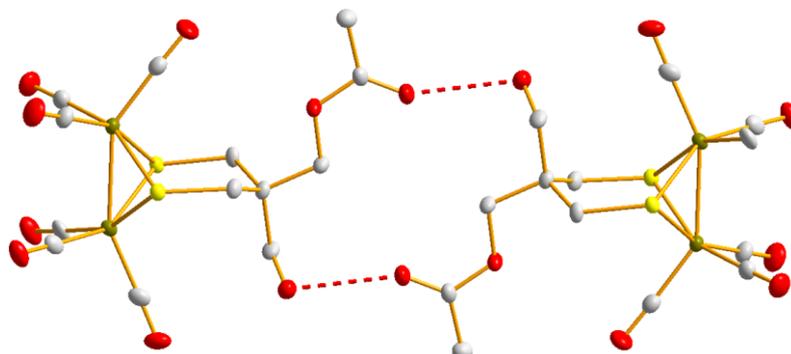


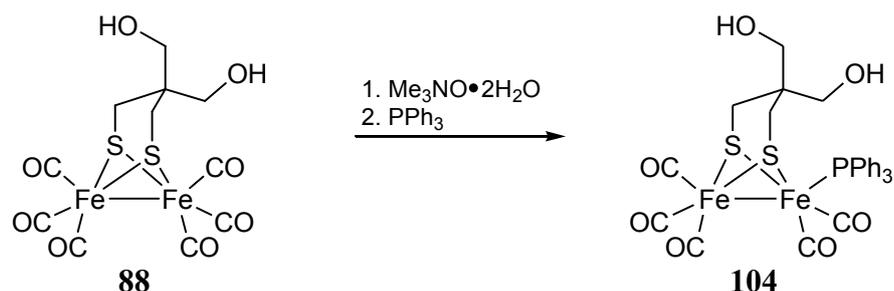
Abbildung 66: Anordnung der Moleküle von **101** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Neben der Umsetzung mit Essigsäurechlorid konnten auch ein langkettiges Fettsäurechlorid genutzt werden. So wurden durch Umsetzung mit Palmitinsäurechlorid entsprechend Schema 28 die einfach und zweifach veresterten Hydrogenasemodelle **103** und **102** erhalten. Wie auch schon bei den anderen langkettig substituierten Derivaten aus Abschnitt 2.2.1.5 war es auch hier nicht möglich, die Molekülstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen. Die Substanzen konnten jedoch durch spektroskopische Methoden sowie Elementaranalyse bestätigt werden. Hinsichtlich ihren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR- und ^1H NMR-Spektren weisen die chemischen Verschiebungen für den $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ring sowie für die Carbonylliganden der Komplexe **103** und **102** fast exakt identische Werte auf. Genau wie bei der Substanz **101** zeigt sich auch bei **103** die chemische Inäquivalenz der SCH_2 -Protonen durch ein Aufspalten des Signals in zwei Dubletts, welche ebenfalls eine geminale Kopplungskonstante von 14,1 Hz aufweisen. Jedoch wird für die Carbonylliganden nur ein Signal beobachtet. Der Einfluss durch die unterschiedlichen Kettenlängen an der Esterfunktion dieser Hydrogenasemodelle ist somit äußerst gering. Lediglich die Löslichkeit, wie auch schon in Abschnitt 2.2.1.5 besprochen wird, verändert sich.

Dennoch wird auch hier eine Methode erfolgreich angewendet und etabliert, um schon vorhandenen Hydrogenasemodelle mit funktionellen Gruppen weiter zu modifizieren und ihre Eigenschaften gezielt zu variieren.

2.2.2.2 Substitutionsreaktionen der Carbonylliganden

Als geeignete Liganden zur Erhöhung der Elektronendichte haben sich tertiäre Phosphane (PR_3) erwiesen, was sich in einer Vielzahl an publizierten Modellen bemerkbar macht.^[149,201-203,269,377-379] Deshalb wurde auch hier versucht, einen Carbonylliganden des Bis(hydroxymethyl)-Derivates **88** durch Triphenylphosphan nach Schema 29 zu substituieren und die Auswirkung auf das Hydrogenasemodell zu untersuchen.^[380] Dabei konnte erfolgreich der Komplex **104** isoliert werden.



Schema 29: Synthese des Triphenylphosphan-substituierten Hydrogenasemodells **104**.

Die Substitution eines Carbonylliganden durch ein Triphenylphosphan hat teils erhebliche Auswirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften. Für die Resonanzen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ringes wird mit 40,7 (quartäres Kohlenstoffatom) und 22,1 ppm im Vergleich zum Edukt **88** eine leichte Hochfeldverschiebung beobachtet, jedoch sind die Auswirkungen im ^1H NMR-Spektren deutlich stärker. So werden für die SCH_2 -Protonen zwei Dubletts bei 1,97 und 1,33 ppm beobachtet, welche hinsichtlich des Komplexes **88** stark hochfeldverschoben auftreten und zudem eine Kopplungskonstante ($^2J_{\text{H-H}}$) von 13,8 Hz aufweisen. Die Auswirkung der Substitution bleibt in diesem Falle nicht auf den $\text{C}_3\text{S}_2\text{Fe}$ -Ring beschränkt, sondern betrifft auch die Substituenten am Dithiolato-Linker. Für die beiden CH_2OH -Gruppen werden zwei Signalsätze beobachtet, welche im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum bei 69,6 und 66,3 ppm anzutreffen sind und ^1H NMR-Spektrum zwei Singulett bei 3,54 und 2,80 ppm aufweisen. Ebenfalls zeigen die verbliebenen Carbonylliganden eine deutliche Tieffeldverschiebung. Hier wird ein Dublett bei 213,6 ppm beobachtet, welches eine Kopplungskonstante ($^2J_{\text{C-P}}$) von 11,0 Hz aufweist, sowie ein weiteres Singulett bei 209,1 ppm. Somit zeigt die Substitution einen deutlichen Effekt für die elektronische Struktur (Erhöhung der Elektronendichte) des Fe_2S_2 -Grundkörpers.

Zusätzlich besteht bei dieser Substanz die Möglichkeit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-spektroskopischen Untersuchung, wobei ein Singulett bei 64,75 ppm beobachtet wird.

Diese chemische Verschiebung steht in Übereinstimmung mit anderen Triphenylphosphan-substituierten Komplexen.^[203]

Da das Triphenylphosphan ein besserer Donorligand als das CO ist, steigt die Elektronendichte am Fe₂S₂-Zentrum deutlich an.^[203] Als Indikator für die Elektronendichte an dieser Stelle können die Carbonylschwingungen (IR-Spektroskopie) genutzt werden. Die Wellenzahlen dieser Schwingungen verringern sich mit steigender Elektronendichte, denn dadurch werden über die gesteigerte Fähigkeit der π -Rückbindung teilweise antibindende Orbitale der Carbonylliganden besetzt, was eine Schwächung der CO-Bindung sowie eine kleinere Wellenzahl im IR-Spektrum zur Folge hat. In Abbildung 67, welche die Überlagerung der IR-Spektren des Komplexes **88** sowie des Triphenylphosphan-substituierten Pendants **104** zeigt, wird dieser Effekt deutlich. Hier ist eine Verschiebung der Bande mit der höchsten Wellenzahl um 32 cm⁻¹ hin zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten, was in guter Übereinstimmung mit anderen Hydrogenase-modellen steht.^[203]

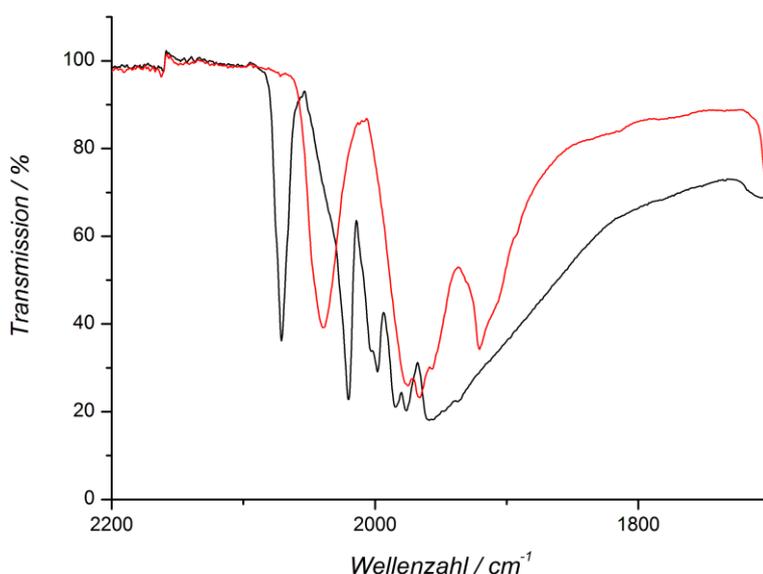


Abbildung 67: IR-Spektren des Komplexes **88** (schwarz) sowie des Triphenylphosphan-substituierten Pendants **104** (rot).

Weiterhin konnte die Substanz **104** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden, deren Ergebnis in Abbildung 68 dargestellt ist. In dieser Struktur nimmt der Phosphanligand eine apikale Position ein, wobei eine Fe-P-Bindungslänge von 2,2414(8) Å beobachtet wird. Diese stimmt gut mit jener überein, welche für den Triphenylphosphan-substituierten pdt-Komplex gemessen wird.^[203]

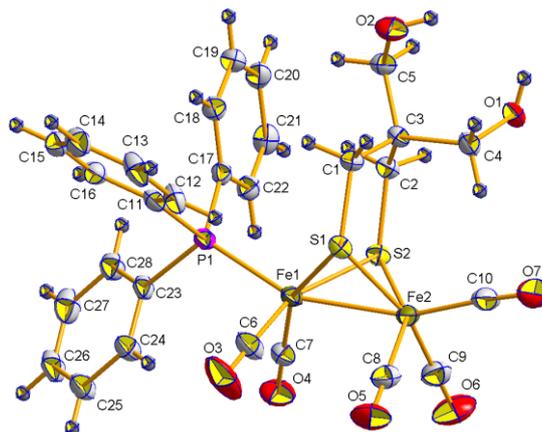


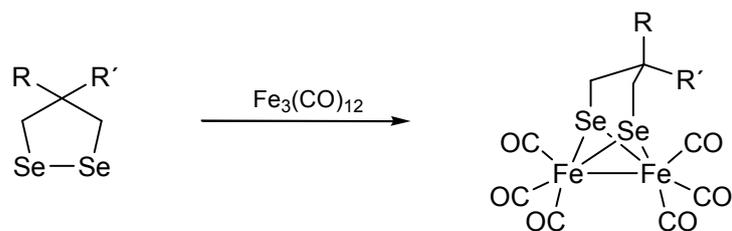
Abbildung 68: Molekülstruktur von **104**. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,5033(6); Fe1-P1 2,2414(8); Fe1-S1 2,2623(8); Fe1-S2 2,2750(8); Fe2-S1 2,2645(8); Fe2-S2 2,2718(8); S2-C2 1,824(3); S1-C1 1,826(3); S1-C1-C3 121,50(19); C1-C3-C2 113,4(2); C3-C2-S2 120,58(19). Die Strukturbestimmung und -verfeinerung wurde für diesen Komplex von Laith Almazahreh durchgeführt.

Für die Bindungslängen und -winkel des C_3S_2Fe -Ringes sowie den Fe-Fe-Abstand werden so gut wie keine Abweichungen im Vergleich zum Hexacarbonylkomplex **88** gefunden. Jedoch ist der sterische Anspruch eines Triphenylphosphans sehr viel größer als eines CO-Liganden, was sich auf die Anordnung der Carbonylliganden auswirkt. So wird in diesem Fall ein hoher Torsionswinkel P-Fe-Fe- C_{ap} von $32,8^\circ$ gefunden und die entsprechenden Fe-Fe- C_{ap} - und Fe-Fe-P-Winkel betragen $158,2$ und $156,6^\circ$, was ebenfalls sehr hoch ist. Die hier bestimmten Winkel spiegeln den hohen Raumbedarf des PPh_3 -Liganden wieder.

Durch die höhere Elektronendichte am Eisenzentrum werden vor allem die Bindungslängen der am Phosphan-substituierten Eisenion befindlichen Carbonylliganden beeinflusst. So sinkt die durchschnittliche Fe-C-Bindungslänge durch den höheren Anteil der π -Rückbindung von $1,80$ Å im Komplex **88** auf $1,76$ Å bei Substanz **104**. Im Gegensatz dazu wird für die C-O-Bindungslänge der verbliebenen Carbonylliganden durch teilweise Besetzung antibindender Orbitale eine leichte Verlängerung von $1,14$ auf $1,15$ Å festgestellt, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie steht.

2.2.3 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle

Analog zu den 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodellen lassen sich die 1,3-Diselenolato-Modelle ebenfalls aus den entsprechenden 1,2-Diselenolan-Derivaten und $Fe_3(CO)_{12}$ darstellen.^[246,252,253,258] Ein allgemeiner Syntheseweg ist in Schema 30 dargestellt.



Schema 30: Allgemeiner Syntheseweg für die 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle.

Auf diesem Wege konnten die in Abbildung 69 gezeigten 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle in vergleichbaren Ausbeuten wie die 1,3-Dithiolato-Komplexe erhalten werden. Ähnlich wie auch in Abschnitt 2.2.1 beschrieben ist der Reaktionsverlauf an der Farbveränderung von dunkelgrün nach rotbraun gut zu erkennen und das Reaktionsgemisch kann säulenchromatografisch aufgearbeitet werden.

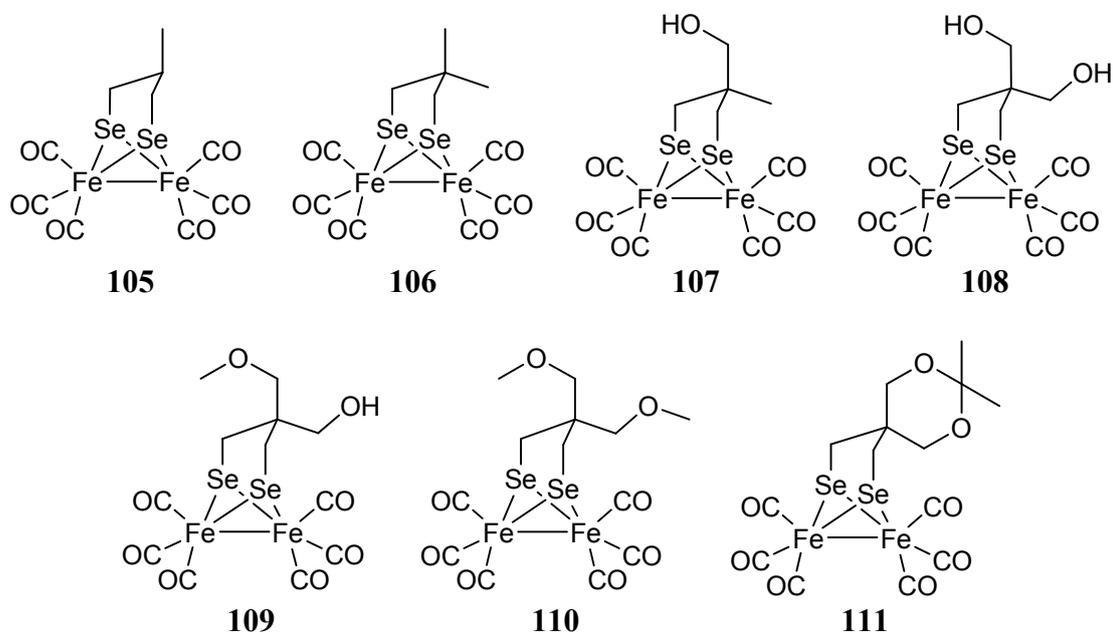


Abbildung 69: Übersicht über die synthetisierten 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle **105-111**.

2.2.3.1 Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle

Ähnlich wie bei den methylsubstituierten 1,3-Dithiolato-Komplexen stellen auch die Hydrogenasemodelle **105** und **106** einfache selenhaltige Vertreter dieser Klasse dar, welche sich vom Propandiselenolato-Komplex **30** ableiten (Abbildung 70). Die Synthese konnte durch Nutzung der entsprechenden 1,2-Diselenolanderivate **68** und **69** sowie Trieisendodecacarbonyl analog Schema 30 durchgeführt werden, wobei die erwähnten Hydrogenasemodelle ebenfalls als rotbraune Feststoffe erhalten werden konnten.



Abbildung 70: Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle **105** und **106**.

Der Einfluss des Selen ist in den sowohl in den ^1H NMR- als auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren deutlich zu sehen.^[246,251-261] So wird bei dem dimethylsubstituierten Derivat **106** für die SeCH_2 -Protonen im ^1H NMR-Spektrum eine leichte Tieffeldverschiebung von 2,06 auf 2,11 ppm im Vergleich zum schwefelhaltigen Pendant **13** beobachtet. Darüber hinaus wird hier auch die Kopplung zu den NMR-aktiven ^{77}Se -Kernen detektiert, welche sich in entsprechenden Satelliten mit einer Kopplungskonstante ($^2J_{\text{H-Se}}$) von 17,51 Hz ausdrückt. Während im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum das quartäre Kohlenstoffatom nahezu die gleiche chemische Verschiebung in beiden Hydrogenasemodellen zeigt, wird für das dem Chalkogen benachbarte Kohlenstoffatom im Komplex **106** durch den Einfluss des Selen eine Hochfeldverschiebung von 33,4 auf 25,0 ppm gegenüber dem schwefelhaltigen Derivat **13** bemerkbar. Auch hier treten entsprechende ^{77}Se -Satelliten auf, welche eine Kopplungskonstante ($^1J_{\text{C-Se}}$) von 82,30 Hz aufweisen. Weiterhin zeigt auch die Resonanz der Carbonylliganden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum eine leichte Tieffeldverschiebung. Bei dem selenhaltigen Modell **106** wird eine chemische Verschiebung von 208,6 ppm gemessen, währenddessen diese beim schwefelhaltigen Komplex **13** bei 207,7 ppm anzutreffen ist.

Wie auch schon bei den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen beschrieben wurde, wird während der Komplexierungsreaktion eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale des 1,2-Diselenolans **69** im Vergleich zu der daraus entstehenden 1,3-Diselenolat-Einheit beobachtet. Gleichzeitig ist auch eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten (sowohl $^1J_{\text{C-Se}}$ als auch $^2J_{\text{H-Se}}$) zu erkennen. Die Kohlenstoff-Selen-Kopplungskonstante steigt von 66,8 auf 82,3 Hz und die entsprechende Kopplungskonstante bezüglich der benachbarten Protonen von 15,6 auf 17,5 Hz.

Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen des monomethylsubstituierten Hydrogenasemodells **105** treten die gleichen Veränderungen (Richtung sowie Betrag der Verlagerung der chemischen Verschiebung) wie für das dimethylsubstituierte Derivat **106** auf. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum werden für die SeCH_2 - und SeCH_2CH -Kohlenstoffatome Werte von 20,6 ($^1J_{\text{Se-C}} = 77,6$ Hz) und 37,3 ppm gefunden, während die CO-Liganden zwei

Signale bei 208,9 und 208,6 ppm aufweisen. Diese hier beobachteten zwei Signale sind als Folge des unsymmetrischen Substitutionsmusters zu sehen, welches sich auch im ^1H NMR-Spektrum durch eine deutliche Signalaufspaltung der SeCH_2 -Protonen bemerkbar macht. Eine entsprechende Kopplungskonstante konnte auf Grund der mangelnden Qualität der Spektren jedoch nicht bestimmt werden.

Wird der unsubstituierte Propandiselenolato-Komplex **30** mit in die Betrachtungen einbezogen, zeigt sich auch für die selenhaltigen Hydrogenasemodelle eine Tieffeldverschiebung der SeCH_2 -Einheit von etwa fünf ppm pro hinzugekommene Methylgruppe (14,5 ppm bei **30**,^a 20,6 ppm bei **105** und 25,0 ppm bei **106**).^[253,255] Gleiches Verhalten kann auch für die entsprechenden schwefelhaltigen Pendants beobachtet werden (siehe Abschnitt 2.2.1.1).

Analog zu den 1,2-Diselenolanderivaten (Abschnitt 2.1.2) können auch die daraus synthetisierten Hydrogenasemodelle über ^{77}Se NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Gerade im Hinblick auf die hohe Empfindlichkeit des Selenkernes bezüglich Änderung der chemischen Umgebung ist diese Technik eine geeignete Methode um eventuelle Substituenteneinflüsse in den Komplexen zu untersuchen.^[381,382]

Bei den im diesen Abschnitt untersuchten Modellen werden chemische Verschiebungen für die ^{77}Se -Kerne von 143,9 (Komplex **30**), 172,9 (Komplex **105**) und 78,6 ppm (Komplex **106**) gefunden. Beide Selenatome sind chemisch äquivalent, was durch das Auftreten nur eines Signals bestätigt wird. Je nach Anzahl der Substituenten gibt es deutliche Variationen bei den chemischen Verschiebungen, jedoch wird für die genannten Verbindungen eine deutliche Hochfeldverschiebung bezüglich der eingesetzten Edukte (1,2-Diselenolanderivate **68** und **69**) beobachtet, bei denen eine chemische Verschiebung von 277,3 und 278,5 ppm gemessen wird.

Analog zu den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen können auch die selenhaltigen Komplexe massenspektroskopisch untersucht werden. Neben dem sukzessiven Verlust der Carbonylliganden ist das Isotopenmuster, welches durch die Anwesenheit zweier Selenatome verursacht wird, charakteristisch für diese Verbindungsklasse.^[1]

Eine weitere Untersuchungsmethode liefert die IR-Spektroskopie, da hier direkt Rückschlüsse auf die Elektronendichte an den Eisenzentren gezogen werden können. In Abbildung 71 sind die IR-Spektren der beiden monomethylsubstituierten Hydrogenase-

^a An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die chemische Verschiebung des SeCH_2 -Kohlenstoffatoms nach eigener NMR-spektroskopischer Auswertung 14,5 ppm beträgt und nicht, wie von SONG und HARB beschrieben, 30,1 ppm. Dementsprechend ist die chemische Verschiebung des SeCH_2CH_2 -Kohlenstoffatoms mit 30,1 ppm zu beziffern.^[253,255]

modelle **87** (schwefelhaltig) und **105** (selenhaltig) dargestellt. Deutlich ist eine Verringerung der Wellenzahl im Falle des selenhaltigen Komplexes **105** zu erkennen, obwohl die Form beider Spektren nahezu identisch ist. Wird die Absorptionsbande mit der höchsten Wellenzahl betrachtet (2079 cm^{-1} bei **87**, 2072 cm^{-1} bei **105**), verschiebt sich diese um 7 cm^{-1} in Richtung kleinerer Wellenzahlen, was gut mit den Verschiebungen für andere selenhaltige Komplexe im Vergleich zu ihren schwefelhaltigen Pendants übereinstimmt.^[251-253,255]

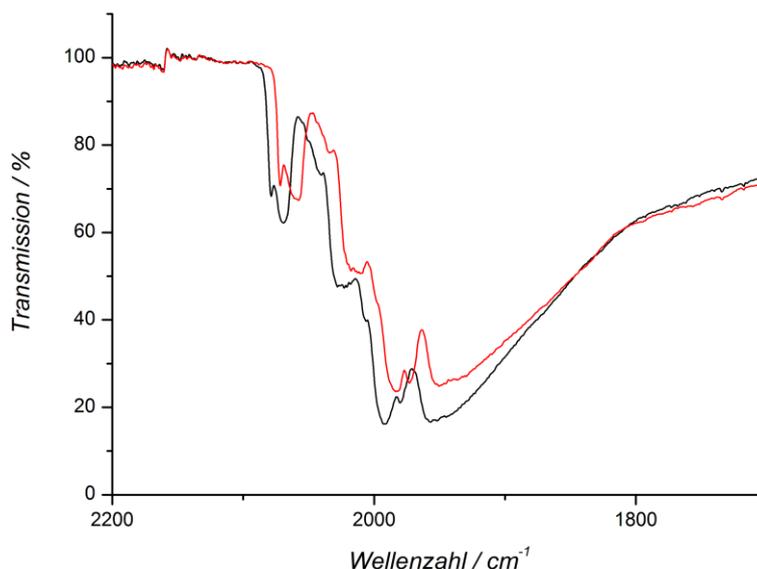


Abbildung 71: IR-Spektren des schwefelhaltigen Komplexes **87** (schwarz) und des selenhaltigen Komplexes **105** (rot) im Bereich der Carbonylschwingungen.

Ursache dafür ist die höhere Donorfähigkeit des Selens im Vergleich zum Schwefel, welche die Elektronendichte an den Eisenzentrum erhöht. Als Folge dessen steigt auch der Rückbindungsanteil vom Eisenzentrum zum Carbonylliganden, wodurch wiederum die CO-Schwingungsfrequenzen sinken.^[251]

Von den beiden Hydrogenasemodellen **105** und **106** konnte die Struktur mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 72). Für beide Hydrogenasemodelle wird die Butterfly-artige Anordnung des Fe_2Se_2 -Grundkörpers beobachtet, welche auch schon in der Fe_2S_2 -Einheit der schwefelhaltigen Hydrogenasemodelle vorzufinden ist (Abschnitt 2.2.1). Jede Fe-Einheit zeigt auch hier eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur, welche über eine Kante mit der anderen Fe-Einheit verknüpft ist. Der Ersatz des Schwefels durch Selen hat somit keinen Einfluss auf den allgemeinen Aufbau dieser Hydrogenasemodelle, jedoch werden einige Parameter wie Bindungslängen oder -winkel beeinflusst. Hinsichtlich der Bindungslängen sind die Se-haltigen Bindungen deutlich länger als die entsprechenden S-haltigen Bindungen der 1,3-Dithiolato-Komplexe.

Weiterhin ist auch bei der Länge der Fe-Fe-Bindung eine Zunahme festzustellen. Als Ursache dieser Phänomene ist der größere VAN-DER-WAALS-Radius des Selen im Vergleich zum Schwefel anzusehen.^[311,312]

Ein Vergleich der beiden monomethylsubstituierten Modelle **87** und **105**, welche die gleiche Struktur aufweisen, soll diesen Sachverhalt verdeutlichen: Die Länge der Fe-Fe-Bindung (2,5353(7) Å für **105** und 2,4967(4) Å für **87**) nimmt beim selenhaltigen Derivat **105** um etwa 0,04 Å zu und nähert sich somit dem Wert für den in den natürlichen Vorbildern gefundenen Abständen von etwa 2,55 und 2,62 Å an.^[70,71,75] Eine noch deutlichere Bindungsverlängerung zeigen jedoch die Se-Fe- und Se-C-Bindungen im Vergleich zu den entsprechenden Bindungslängen unter Beteiligung des Schwefels. Bei dem selenhaltigen Komplex **105** beträgt die durchschnittliche Bindungslänge der Se-Fe- und Se-C-Bindungen jeweils 2,38 und 1,97 Å, was gegenüber dem schwefelhaltigen Pendant **87** mit entsprechenden Bindungslängen von 2,26 und 1,83 Å eine deutliche Vergrößerung von 0,12 und 0,14 Å bedeutet. Die hier beobachteten Veränderung der Bindungsparameter sind typisch für diese selenhaltigen Modelle im Vergleich zu ihren schwefelhaltigen Vertretern und auch schon in der Literatur beschrieben wurden.^[246,251-261]

Wie auch schon in den IR-Spektren ersichtlich wurde, sinkt bei dem selenhaltigen Komplex **105** die Wellenzahl der Carbonylschwingungen durch einen höheren Rückbindungsanteil, was eine stärkere (und damit kürzere) Fe-C-Bindung und eine schwächere (und damit längere) C-O-Bindung impliziert. Genau dieser Sachverhalt wird auch in den Molekülstrukturen der beiden Komplexe **87** und **105** noch einmal verdeutlicht. Beim schwefelhaltigen Hydrogenasemodell **87** wird eine durchschnittliche Fe-C-Bindungslänge von 1,802 Å und eine C-O-Bindungslänge von 1,138 Å gemessen. Für den selenhaltigen Komplex **105** verkürzt sich die Fe-C-Bindung auf 1,796 Å und die C-O-Bindung verlängert sich auf 1,143 Å.

Das Hydrogenasemodell **106** (Abbildung 72 rechts) zeigt sehr ähnliche Änderungen hinsichtlich der Bindungslängen im Vergleich zu dem schwefelhaltigen Pendant **13** wie die eben diskutierten monomethylsubstituierten Komplexe **87** und **105**. Für die Fe-Fe-Bindung wird eine Verlängerung von 2,4939(4) Å bei **13** auf etwa 2,535 Å (Mittelwert der drei unabhängigen Moleküle im Kristall) bei **106** festgestellt, was nahezu identisch zu den monomethylsubstituierten Derivaten ist. Ebenso zeigen die anderen Bindungslängen sowie die Änderungen beim Übergang vom schwefelhaltigen zum selenhaltigen Pendant fast gleiche Werte wie es schon bei den beiden Komplexen **87** und **105** zu sehen war.

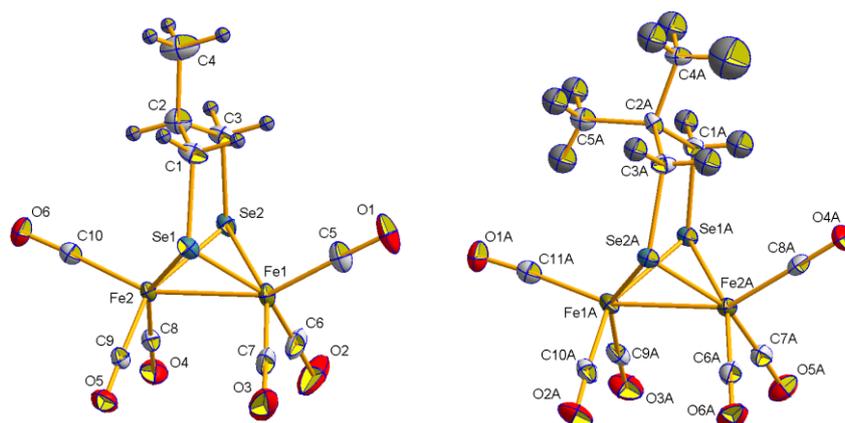


Abbildung 72: Molekülstrukturen von **105** (links) und **106** (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **105**: Fe1-Fe2 2,5353(7); Fe1-Se1 2,3811(5); Fe1-Se2 2,3810(5); Fe2-Se1 2,3818(4); Fe2-Se2 2,3819(4); Se1-C1 1,969(3); Se2-C3 1,969(3); Se1-C1-C2 117,9(2); C1-C2-C3 115,4(4); C2-C3-Se2 117,9(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **106**: Fe1A-Fe2A 2,5273(13); Fe1A-Se1A 2,3832(8); Fe1A-Se2A 2,3831(8); Fe2A-Se1A 2,3835(8); Fe2A-Se2A 2,3835(8); Se1A-C1A 1,977(5); Se1A-C3A 1,977(5); Se1A-C1A-C2A 122,1(4); C1A-C2A-C3A 111,5(4); C2A-C3A-Se2A 122,1(4). Das Hydrogenasemodell **106** zeigt im Kristall drei symmetrieunabhängige Moleküle, von denen nur die Werte eines Moleküls aufgezeigt sind.

Hinsichtlich der Bindungswinkel der am C_3Se_2Fe -Ringe beteiligten Atomgruppen sind die Unterschiede zu den entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen weitaus weniger ausgeprägt. Eine Übersicht über die gemessenen oder der Literatur entnommenen Werte für die unsubstituierten und methylsubstituierten Hydrogenasemodelle ist in Tabelle 6 gezeigt. Zu entnehmen ist, dass die Winkel sowohl für die selenhaltigen als auch für die schwefelhaltigen Hydrogenasemodelle trotz der deutlich veränderten Bindungslängen nahezu identisch sind, was auf eine geometrisch sehr ähnliche Anordnung der C_3E_2Fe -Ringe hindeutet. Weiterhin ist auch das Ausmaß der Beeinflussung der Ringgeometrie durch das schrittweise Hinzufügen von zwei Methylgruppen (ausgehend vom pdt-Komplex **3** beziehungsweise vom pds-Komplex **30**) in beiden Fällen fast identisch.

Bei den selenhaltigen Hydrogenasemodellen **30**, **105** und **106** weist der unsubstituierte pds-Komplex **30** den höchsten Wert für den C-C-C-Winkel des C_3Se_2Fe -Ringes mit $122,32(94)^\circ$ auf, welcher bei Vorhandensein einer Methylgruppe am mittleren Kohlenstoffatom auf $115,4(4)^\circ$ abfällt und durch eine zweite Methylgruppe einen Wert von etwa $112,0^\circ$ (Mittelwert) annimmt. Gleiches Verhalten wird auch bei den entsprechenden schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen **3**, **87** und **13** beobachtet, wobei jedoch der Abfall des Winkels von $120,40(39)$ über $113,3(2)$ bis auf $111,75(16)^\circ$ etwas weniger stark ausfällt (siehe auch Abschnitt 2.2.1.1).

Auch in diesem Fall kann der sterische Anspruch der Substituenten als Ursache für diese Winkelabnahme gesehen werden. Dieser ist bei einer Methylgruppe deutlich höher als bei einem Wasserstoffatom, sodass mit steigender Anzahl von Methylgruppen des mittleren

Kohlenstoffatoms der Propandiselenolato-Einheit (oder auch Propandithiolato-Einheit) zu einer verstärkten Abstoßung untereinander (im Falle der dimethylsubstituierten Derivate) und zu den CH₂-Einheiten der Propylenbrücke kommt. Dadurch nähern sich die entsprechenden Bindungswinkel mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten dem idealen Tetraederwinkel, wie er für ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom zu erwarten ist, an.

Tabelle 6: Einfluss des Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form [Fe(CO)₃]₂[(μ-ECH₂)₂CRR'] auf ausgewählte Winkel des C₃E₂Fe-Ringes. Die Werte für die Komplexe **3**, **13** und **30** sind der Literatur entnommen.^[199,215,255] Bei Substanz **106** sind die Winkel für die drei symmetrieunabhängigen Moleküle der Elementarzelle angegeben.

Komplex	E	R	R'	Winkel C-C-C [°]	Winkel E-C-C [°]
3	S	H	H	120,40(39)	118,55(21) / 119,26(21)
87	S	CH ₃	H	113,3(2)	117,61(18) / 117,14(18)
13	S	CH ₃	CH ₃	111,75(16)	120,94(13) / 120,02(14)
30	Se	H	H	122,32(94)	118,34(49) / 118,98(46)
105	Se	CH ₃	H	115,4(4)	117,9(2) / 117,9(2)
106	Se	CH ₃	CH ₃	111,5(4)	122,1(4) / 122,1(4)
				112,5(6)	121,5(3) / 121,5(4)
				111,9(5)	121,4(3) / 121,4(3)

Weiterhin ist auch für die Se-C-C-Winkel des C₃Se₂Fe-Ringes eine Veränderung mit dem Substitutionsmuster zu erkennen, obwohl diese weniger stark ausgeprägt ist. Beim unsubstituierten pds-Komplex **30** wird ein mittlerer Winkel von etwa 118,4° beobachtet, welcher durch das Hinzufügen einer Methylgruppe auf 117,9° bei Komplex **105** abnimmt und durch die zweite Methylgruppe bei Hydrogenasemodell **106** auf etwa 121,7° (Mittelwert) ansteigt.^[255] Diese beobachteten Winkeländerungen sind weniger systematisch und geringer als bei den C-C-C-Winkeln, werden jedoch auch in ähnlichem Ausmaß bei den schwefelhaltigen Komplexen **3**, **87** und **13** detektiert.

Bei den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen zeigte sich der Trend, dass mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten auch der Einfluss auf die Ausrichtung der Carbonylliganden zunimmt, was an den Fe-Fe-C_{ap}-Winkeln und dem Torsionswinkel C_{ap}-Fe-Fe-C_{ap} zu erkennen war (siehe Abschnitt 2.2.1). Im folgenden Abschnitt soll nun untersucht werden, inwieweit das auch bei den selenhaltigen Modellkomplexen gilt.

Bei Betrachtung der Abwinklung des apikalen Carbonylliganden bezüglich der Fe-Fe-Achse wird zunächst deutlich, dass hier ein ähnlicher Trend wie bei den schwefelhaltigen Komplexen beobachtet wird (siehe auch Tabelle 5). Beim unsubstituierten pds-Komplex **30** zeigen sich Fe-Fe-C_{ap}-Winkel von jeweils 148,23(26)°, welche sich durch hinzufügen einer Methylgruppe wie in Komplex **105** auf 154,42(12) und 151,67(15)° erhöhen.^[255] Beim zweifach methylsubstituiertem Komplex **106** werden Winkel von durchschnittlich 160,0 und 148,5° gemessen, welche gut mit denen des schwefelhaltigen Pendants **13** übereinstimmen. Somit ist auch hier zu schlussfolgern, dass mit steigender Anzahl an Substituenten am mittleren Kohlenstoffatom der Propylenbrücke sich der Fe-Fe-C_{ap}-Winkel pro hinzugekommenen Substituent um etwa fünf bis sechs Grad ändert, was recht gut mit den bei den schwefelhaltigen Komplexen beobachteten Winkeländerungen übereinstimmt (siehe Abschnitt 2.2.1 und Tabelle 7).

Hinsichtlich des Torsionswinkels wird der Trend, welcher bei den methylsubstituierten schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen **3**, **87** und **13** detektiert wurde, jedoch nicht bestätigt. Bei allen drei selenhaltigen Komplexen **30**, **105** und **106** wird keine Torsion der beiden apikalen Carbonylliganden festgestellt. Somit scheint der Einfluss des räumlichen Bedarfs der Substituenten auf den Torsionswinkel der apikalen Carbonylliganden bezüglich der Fe-Fe-Achse nicht so stark ausgeprägt wie bei den schwefelhaltigen Komplexen zu sein. Ursache dafür ist der höhere VAN-DER-WAALS-Radius des Selens im Vergleich zum Schwefel anzusehen, welcher insgesamt zu einer Streckung des ganzen Systems und somit zu einem höheren Abstand zwischen apikalem Carbonylligand und den Substituenten am 1,3-Diselenolato-Linker führt.^[311,312] Beim Vergleich der beiden dimethylsubstituierten Hydrogenasemodelle wird dies noch einmal verdeutlicht. Während bei dem schwefelhaltigen Komplex **13** der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom des apikalen Carbonylliganden und dem Kohlenstoffatom der diesem Liganden zugewandten Methylgruppe 3,28 Å beträgt, ist ein entsprechender Abstand im selenhaltigen Modell **106** mit 3,46 Å deutlich größer.^[215] Eine Torsion der Carbonylliganden zur Verminderung der sterischen Abstoßung ist somit im Falle der methylsubstituierten Hydrogenasemodelle nicht erforderlich.

2.2.3.2 Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle

Analog Syntheschema 30 konnten auch die in Abbildung 73 dargestellten Hydrogenasemodelle aus den entsprechenden 1,2-Diselenolanderivaten **70** und **75** sowie Fe₃(CO)₁₂ synthetisiert werden.

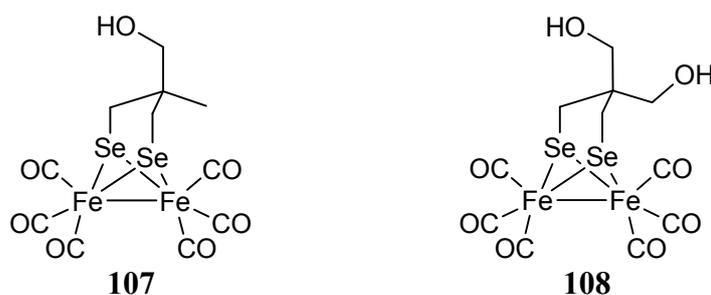


Abbildung 73: Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle **107** und **108**.

Im ^1H NMR-Spektrum des Hydrogenasemodells **107** zeigt sich die durch das Vorhandensein einer Hydroxygruppe verursachte Asymmetrie deutlich. Die SeCH_2 -Gruppe, welche im Mittel leicht tieffeldverschoben im Vergleich zum dimethylsubstituierten Komplex **106** auftritt, weist für die Protonen zwei Dubletts bei 2,29 und 2,08 ppm mit einer $^2J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante von 12,3 Hz auf. Zusätzlich ist noch die Kopplung zu den ^{77}Se -Kernen zu sehen, welche sich durch entsprechende Satelliten bemerkbar macht. Diese weisen für das am weitesten tieffeldverschobene Signal einen Wert von $^2J_{\text{H-Se}} = 7,9$ Hz und für das Signal bei 2,08 ppm einen Wert von $^2J_{\text{H-Se}} = 10,2$ Hz auf. Beide Werte liegen deutlich unter denen des als Edukt eingesetzten 1,2-Diselenolanderivates **70**, bei dem entsprechende Kopplungskonstanten von 17,4 und 13,9 Hz ($^2J_{\text{H-Se}}$) sowie 10,4 Hz ($^2J_{\text{H-H}}$) gefunden wurden. Grund für die verschiedenen Kopplungskonstanten zu den NMR-aktiven ^{77}Se -Kernen ist die unterschiedliche Konformation der Protonen bezüglich des Selenatoms.^[337]

Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt sich das unsymmetrische Substitutionsmuster durch das Auftreten von zwei Signalen für die Carbonylliganden bei 208,8 und 208,4 ppm. Weiterhin werden für die am $\text{C}_3\text{Se}_2\text{Fe}$ -Ring beteiligten Atome chemische Verschiebungen von 37,6 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom und 20,0 ppm für das SeCH_2 -Kohlenstoffatom gefunden. Letzteres weist zudem eine $^1J_{\text{C-Se}}$ -Kopplungskonstante von 84,0 Hz auf, was eine Erhöhung im Vergleich zu dem Diselenolanderivat **70** darstellt.

Das Bis(hydroxymethyl)-substituierte Hydrogenasemodell **108** zeigt im Vergleich zum Komplex **107** im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung ($\delta = 16,2$) für das SeCH_2 -Kohlenstoffatom, während das Signal des quartären Kohlenstoffatoms tieffeldverschoben bei 42,8 ppm liegt. Eine entsprechende Kopplungskonstante für das dem Selen benachbarte Kohlenstoffatom beträgt 82,9 Hz ($^1J_{\text{C-Se}}$), was auch im Bereich der anderen bisher untersuchten selenhaltigen Komplexe liegt. Im ^1H NMR-Spektrum wird der Einfluss der zweiten OH-Gruppe auf den $\text{C}_3\text{Se}_2\text{Fe}$ -Ring ebenfalls deutlich. Die Protonen zeigen eine Resonanz bei 2,44 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-Se}} = 19,0$ Hz, was

sowohl einer Tieffeldverschiebung als auch einer Vergrößerung der Kopplungskonstante im Vergleich zum Hydrogenasemodell **107** entspricht. Weiterhin wird für die Carbonylliganden eine chemische Verschiebung von 209,7 ppm gefunden, was im Vergleich zu den anderen Komplexen recht hoch erscheint, jedoch auch durch ein anderes verwendetes Lösungsmittel verursacht werden könnte.

Ähnlich wie bei den schwefelhaltigen Modellen (Abschnitt 2.2.1) schon beobachtet wurde, verursacht jede hinzugekommene Hydroxygruppe eine Hochfeldverschiebung des quartären Kohlenstoffatoms um etwa fünf ppm (25,0 ppm bei **106**, 20,0 ppm bei **107** und 16,2 ppm bei **108**). Im Gegensatz dazu zeigt das dem Selen benachbarte Kohlenstoffatom eine Hochfeldverschiebung um etwa den gleichen Betrag (32,9 ppm bei **106**, 37,6 ppm bei **107** und 42,8 ppm bei **108**).

Während die chemische Verschiebung im ^{77}Se NMR für die methylsubstituierten Derivate **105** und **106** sowie den pds-Komplex **30** starke Schwankungen in Abhängigkeit der Anzahl an CH_3 -Gruppen aufweist, werden für die hydroxysubstituierten Komplexe **107** und **108** fast identische Werte wie im doppelt substituierten Modellkomplex **106** gefunden. Jedoch ist hier mit steigender Anzahl an Hydroxygruppen eine leichte Verschiebung des Signals hin zu höherem Feld feststellbar (78,6 ppm bei **106**, 77,4 ppm bei **107** und 74,5 ppm bei **108**).

Von den hydroxysubstituierten Hydrogenasemodellen **107** und **108** war es weiterhin möglich, die Molekülstrukturen, welche in Abbildung 74 dargestellt sind, durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen zu bestätigen.

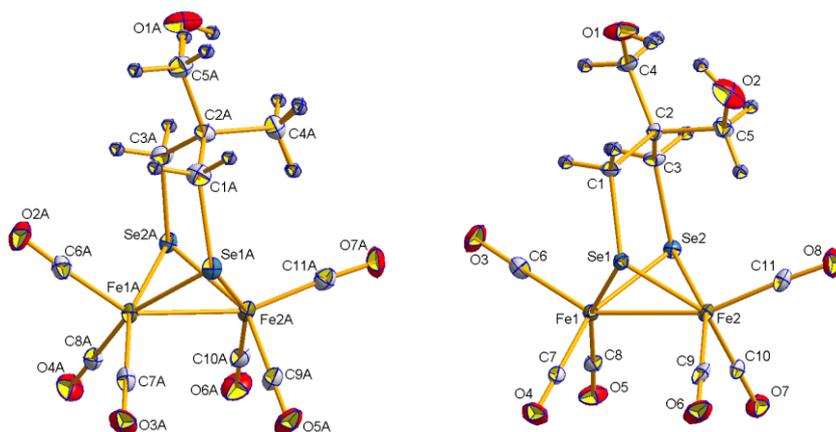


Abbildung 74: Molekülstrukturen von **107** (links) und **108** (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **107**: Fe1A-Fe2A 2,5405(6); Fe1A-Se1A 2,3781(5); Fe1A-Se2A 2,3739(5); Fe2A-Se1A 2,3718(5); Fe2A-Se2A 2,3725(5); Se1A-C1A 1,980(3); Se2A-C3A 1,970(3); Se1A-C1A-C2A 121,6(2); C1A-C2A-C3A 112,5(3); C2A-C3A-Se2A 121,3(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **108**: Fe1-Fe2 2,5473(7); Fe1-Se1 2,3710(6); Fe1-Se2 2,3744(6); Fe2-Se1 2,3800(6); Fe2-Se2 2,3742(6); Se1-C1 1,966(3); Se2-C3 1,980(3); Se1-C1-C2 121,1(2); C1-C2-C3 112,6(3); C2-C3-Se2 122,3(2).

Beide Strukturen zeigen das erwartete Ergebnis, die entsprechenden Bindungslängen und -winkel des C_3Se_2Fe -Ringes entsprechen annähernd denen der bisher untersuchten Strukturen. Weiterhin besitzen die Fe-Fe-Bindungen eine Länge von 2,5405(6) und 2,5473(7) Å für die beiden Modelkomplexe **107** und **108**, was auch in den Bereich der anderen beschriebenen Modellkomplexe passt. Wie auch schon bei dem dimethylsubstituierten Derivat **106** beobachtet wurde, werden auch für den Modellkomplex **107** mehrere symmetrieunabhängige Moleküle, in diesem Fall zwei, pro Elementarzelle detektiert.

Hinsichtlich des sterischen Anspruchs der Substituenten werden auch für die Verbindungen **107** und **108** in etwa die gleichen Fe-Fe- C_{ap} -Winkel gefunden, welche für diese zweifach substituierten Systeme charakteristisch und auch schon bei den schwefelhaltigen Modellsystemen anzutreffen sind. So betragen die Winkel für das Monohydroxyderivat **107** 158,8 und 147,8° (Mittelwert der zwei symmetrisch unabhängigen Moleküle), während beim Dihydroxyderivat **108** Werte von 157,93(12) und 148,02(12)° bestimmt werden.

Im Gegensatz zu den methylsubstituierten Hydrogenasemodellen weisen die Komplexe **107** und **108** jedoch Torsionswinkel C_{ap} -Fe-Fe- C_{ap} von 2,2 (Mittelwert) und 11,2° auf. Letzterer ist sogar noch größer als jener, der beim entsprechenden schwefelhaltigen Modell **88** gefunden wird. In diesem wurde er mit 8,2° bestimmt. Für den Abstand zwischen apikalen Carbonylliganden und der Hydroxymethylgruppe (jeweils durch ihre Kohlenstoffatome repräsentiert) wird jedoch vom schwefelhaltigen Derivat **88** hin zum selenhaltigen Pendant **108** eine Vergrößerung von 3,35 auf 3,43 Å gefunden, was eine verminderte sterische Abstoßung zur Folge haben sollte. Ein entsprechend großer Torsionswinkel wie in diesem Fall muss somit auch durch andere Faktoren bedingt sein, eine mögliche Erklärung wären Effekte im Festkörper, welche durch die Molekülpackung entstehen. Dadurch kann ebenfalls die Anordnung der Carbonylliganden verändert werden. Durch die Anwesenheit von Hydroxygruppen wird auch für die Verbindungen **107** und **108** im Kristall die Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungssystems beobachtet, wie es in ähnlicher Weise schon bei den schwefelhaltigen Modellkomplexen in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde.

Wie aus Abbildung 75 ersichtlich wird zeigt das selenhaltige Hydrogenasemodell **107** eine ähnliche Anordnung der Moleküle wie das schwefelhaltige Bis(hydroxymethyl)-Derivat **88** (siehe auch Abbildung 54 rechts). In diesem Fall ist die OH-Gruppe fehlgeordnet und kann sich an beiden Methylsubstituenten befinden, weiterhin ist ein fehlgeordnetes

Lösungsmittelmolekül (Methanol, 0,5 Moleküle pro Molekül Hydrogenasemodell **108**) an dem Wasserstoffbrückenbindungssystem beteiligt. Eine genaue Bestimmung ist aufgrund der eben erwähnten Fehlordnung nicht möglich, aber es werden O-O-Abstände ähnlich wie in den schon beschriebenen hydroxysubstituierten Komplexen beobachtet, welche auf ein Wasserstoffbrückenbindungssystem schließen lassen.

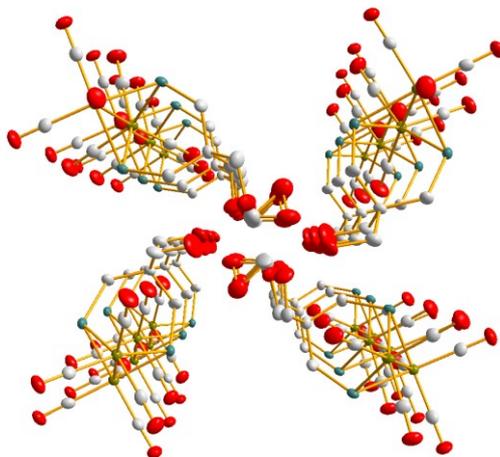


Abbildung 75: Wasserstoffbrückenbindungssystem des Hydrogenasemodells **107**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

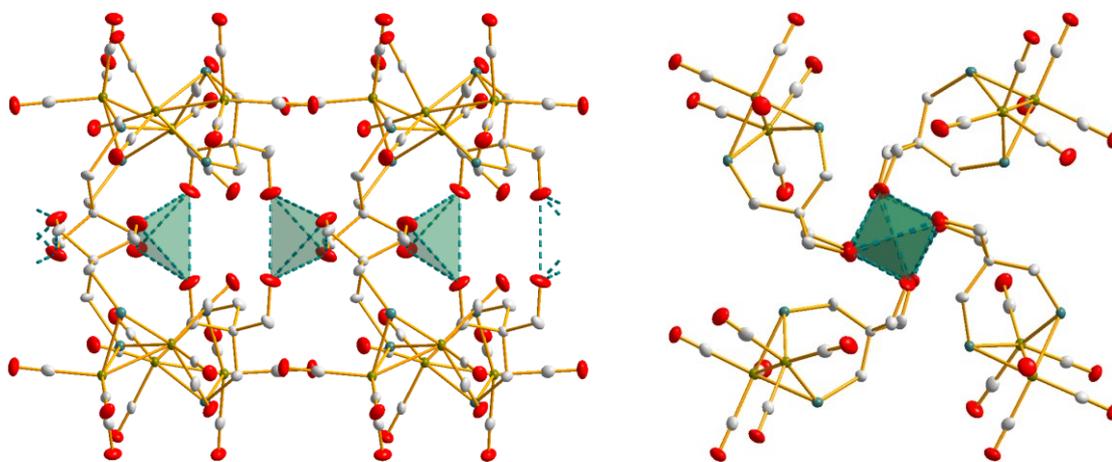


Abbildung 76: Supramolekulare Anordnung des Komplexes **108**. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Links: Blick entlang der Achse der $[\text{OH}]_4$ -Tetraeder. Rechts: Ansicht um 90° gedreht.

Auch für Verbindung **108**, welche zwei Hydroxygruppen besitzt, wird die Ausbildung eines entsprechenden Wasserstoffbrückenbindungssystems beobachtet (Abbildung 76). Dieses zeigt exakt die gleichen Charakteristika wie der schwefelhaltige Komplex **88**, jedoch mit leicht veränderten O-O-Abständen von 3,19 und 2,85 Å sowie 3,11 und 2,87 Å für die beiden $[\text{OH}]_4$ -Tetraeder.

2.2.3.3 Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle

Zur Synthese der methoxysubstituierten Hydrogenasemodelle **109** und **110** (Abbildung 77) wurden analog Schema 30 die entsprechenden 1,2-Diselenolan-Derivate **71** und **72** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ umgesetzt.

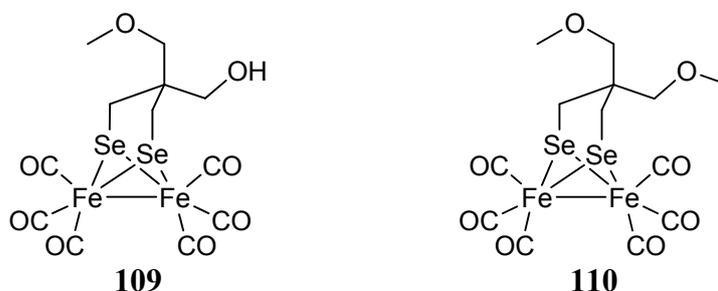


Abbildung 77: Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle **109** und **110**.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die chemischen Verschiebungen bis auf geringe Abweichungen mit denen des Bis(hydroxymethyl)-Derivates **108** übereinstimmen. Beim Hydrogenasemodell **109** wird für das SeCH_2 -Kohlenstoffatom eine chemische Verschiebung von 15,6 ppm gemessen, während beim symmetrisch substituierten Modellkomplex **110** diese bei 15,5 ppm liegt. Ebenso weisen die $^1J_{\text{C-Se}}$ -Kopplungskonstanten von 85,8 Hz bei **109** sowie 85,5 Hz bei **110** sehr homogene Werte auf, welche auch schon mit geringen Abweichungen bei dem Bis(hydroxymethyl)-Derivat **108** gefunden wurden.

Hinsichtlich der chemischen Verschiebung des quartären Kohlenstoffatoms zeigen die beiden Hydrogenasemodelle ebenfalls eine sehr hohe Übereinstimmung, bei **109** beträgt diese 15,6 ppm und bei dem symmetrisch substituierten Pendant **110** 15,5 ppm.

Für die Carbonylliganden wird im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren das erwartete Signal detektiert, welches für Komplex **110** bei $\delta = 208,5$ liegt. Das unsymmetrische Pendant **109** weist an dieser Stelle zwei Signale bei 208,4 und 208,3 ppm auf, was auch für andere unsymmetrische schwefel- und selenhaltige Verbindungen beobachtet werden kann. Im Vergleich zu Komplex **107** ist diese Aufspaltung deutlich geringer, da die Asymmetrie in größerer Entfernung zum Fe_2Se_2 -Zentrum generiert wird, wodurch sich deren Einfluss vermindert.

Eine Auswertung der ^1H NMR-Spektren wird durch breite Signale aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen erschwert, aber die SeCH_2 -Protonen sind für beide Verbindungen bei etwa 2,2 ppm leicht hochfeldverschoben im Vergleich zum Bis(hydroxymethyl)-Derivat **108** zu finden. Beim unsymmetrisch substituierten Derivat **109** deutet sich

zudem eine Aufspaltung des Signals an, welche jedoch im entsprechenden ^1H NMR-Spektren nicht vollständig separiert werden kann.

Bei zusammenfassender Betrachtung der methoxysubstituierten Hydrogenasemodelle wird deutlich, dass die Funktionalisierung der OH-Gruppe, ähnlich wie bei den schwefelhaltigen Pendants (Abschnitt 2.2.1), so gut wie keinen Einfluss auf den $\text{C}_3\text{Se}_2\text{Fe}$ -Ring hat. Bestätigung findet dieser Sachverhalt bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen im ^{77}Se NMR, in denen Resonanzen bei 72,7 und 75,4 ppm für die Modellkomplexe **109** und **110** gefunden werden, welche fast identisch zu der im Bis(hydroxymethyl)-Derivat **108** detektierten chemischen Verschiebung von 74,5 ppm sind.

Die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen, welche in Abbildung 78 dargestellt sind, weisen die Butterfly-artige Struktur der Fe_2Se_2 -Grundeinheiten auf und belegen somit die erwartete Struktur der Hydrogenasemodelle **109** und **110**.

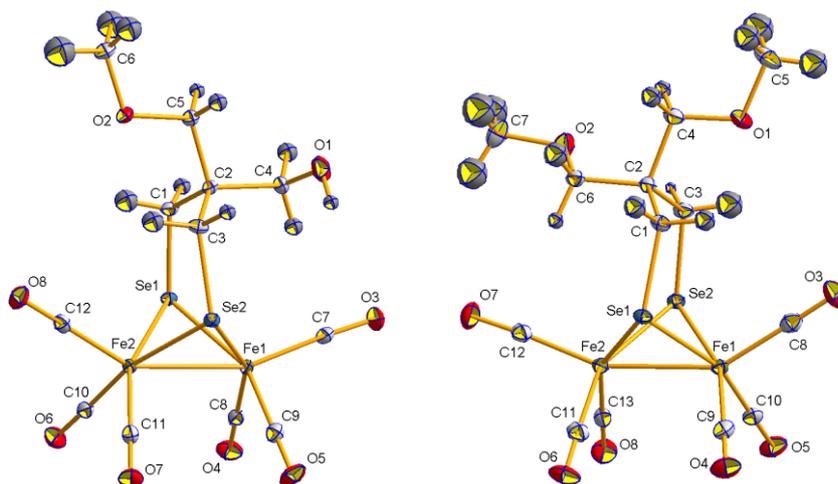


Abbildung 78: Molekülstrukturen von **109** (links) und **110** (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **109**: Fe1-Fe2 2,5426(4); Fe1-Se1 2,3820(3); Fe1-Se2 2,3891(3); Fe2-Se1 2,3781(3); Fe2-Se2 2,3755(3); Se1-C1 1,9780(19); Se2-C3 1,9815(19); Se1-C1-C2 122,09(13); C1-C2-C3 113,30(15); C2-C3-Se2 120,50(13). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **110**: Fe1-Fe2 2,5435(4); Fe1-Se1 2,3759(3); Fe1-Se2 2,3774(3); Fe2-Se1 2,3807(3); Fe2-Se2 2,3682(3); Se1-C1 1,9768(19); Se2-C3 1,9722(19); Se1-C1-C2 121,01(14); C1-C2-C3 113,14(16); C2-C3-Se2 121,86(14).

Bindungslängen sowie -winkel, welche den $\text{C}_3\text{Se}_2\text{Fe}$ -Ring betreffen, zeigen so gut wie keine Abweichungen zu den bisher untersuchten selenhaltigen Hydrogenasemodellen. Gleiches gilt auch für die Fe-Fe- C_{ap} -Winkel, welche beim unsymmetrischen Komplex **109** 158,28(6) und 149,30(6)° betragen. Im Falle der symmetrisch substituierten Verbindung **110** liegen diese nahezu unverändert bei 158,23(7) und 148,23(7)°. In beiden Substanzen liegen die Werte somit im erwarteten Bereich der zweifach substituierten Hydrogenasemodelle mit derivatisierten 1,3-Propandiselenolato- oder 1,3-Propan-dithiolato-Linkern.

Ein interessanter Verlauf wird jedoch bei den Torsionswinkeln beobachtet. Obwohl bei dem nur einfach methoxysubstituierten Komplex **109** der sterische Anspruch der Liganden zunimmt, wird beim Torsionswinkel eine leichte Abnahme von 11,2 auf 10,9° im Vergleich zum Bis(hydroxymethyl)-Derivat **108** beobachtet. Dies steht im Gegensatz zu dem Verlauf der Torsionswinkel der schwefelhaltigen Modelle, denn hier wird ein stetiger Anstieg mit Zunahme des Raumbedarfs der Substituenten verzeichnet (siehe auch Abschnitt 2.2.1). Der symmetrisch substituierte Komplex **110** bestätigt den Trend entgegen den schwefelhaltigen Modellsystemen. Obwohl in diesem Falle der Raumbedarf noch höher als bei der Verbindung **109** ist, wird für den Torsionswinkel $C_{ap}\text{-Fe-Fe-}C_{ap}$ ein sehr kleiner Wert von nur 2,6° ermittelt. Ursache ist auch hier die allgemeine Streckung der gesamten Struktur durch die vergrößerten Bindungslängen der Se-Fe- und Se-C-Bindungen, welche eine Torsion zur Verringerung der sterischen Interaktionen nicht notwendig machen.

Tabelle 7: Einfluss des Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SeCH}_2)_2\text{CRR}']$ auf den Torsionswinkel $C_{ap}\text{-Fe-Fe-}C_{ap}$ sowie der Winkel $\text{Fe-Fe-}C_{ap}$. Die Winkel für $R = R' = \text{H}$ sind der Literatur entnommen.^[255] Die Winkel für $R = \text{CH}_2\text{OH}$ und $R' = \text{CH}_3$ sowie $R = R' = \text{CH}_3$ sind Mittelwerte der symmetrieunabhängigen Moleküle der Elementarzelle.

Komplex	R	R'	Torsionswinkel [°]	Winkel Fe-Fe- C_{ap} [°]
30	H	H	0	148,2
105	CH ₃	H	0	151,7 / 155,4
106	CH ₃	CH ₃	0	148,5 / 159,9
107	CH ₂ OH	CH ₃	2,2	147,8 / 158,8
108	CH ₂ OH	CH ₂ OH	11,2	148,0 / 157,9
109	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	10,9	149,3 / 158,3
110	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	2,6	148,2 / 158,2

In Tabelle 7 sind zusammenfassend einige Parameter der methyl-, hydroxy- sowie methoxysubstituierten Hydrogenasemodelle dargestellt. Ein allgemeiner Trend hinsichtlich der Torsionswinkel wie bei den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen (Tabelle 5) ist nicht erkennbar, jedoch zeigen die Fe-Fe- C_{ap} -Winkel den gleichen Verlauf bei Zunahme der Anzahl der Substituenten am 1,3-Propandiselenolato-Linker. Es tritt jedoch deutlich hervor, dass bis auf die Modelle **108** und **109** mit $R = R' = \text{CH}_2\text{OH}$ sowie $R = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ und $R' = \text{CH}_2\text{OH}$ keiner oder nur ein vernachlässigbar kleiner Torsions-

winkel gemessen wird. Wie bereits erwähnt, sind als Ursache die verlängerten Bindungen in den selenhaltigen Modellen zu sehen, welche letztendlich zu einer Vergrößerung des Abstandes zwischen apikalen Carbonylliganden und der Substituenten und somit zur einer verminderten sterischen Abstoßung führt. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet stellen die Komplexverbindungen **108** und **109** Ausnahmen mit überdurchschnittlich hohem Torsionswinkel dar. Auffällig ist, dass beide Modelle zudem Hydroxygruppen aufweisen, welche im kristallinen Zustand ein Wasserstoffbrückenbindungssystem aufbauen. Dadurch wird ein zusätzlicher Zwang durch Packungseffekte generiert, welcher als Ursache für eine nicht symmetrische Anordnung der Carbonylliganden gesehen werden kann und somit diesen hohen Torsionswinkel bedingt.

Wie gerade angedeutet zeigt auch der unsymmetrisch substituierte Komplex **109** Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper auf, welche hier etwas genauer untersucht werden sollen. Sowohl das Hydrogenasemodell **109** sowie sein schwefelhaltiges Pendant **89** weisen die gleiche Anordnung der Moleküle im Kristall auf (Abbildung 57 und 79). Es werden jeweils Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei gegenüberliegenden Molekülen gefunden, wobei der O-O-Abstand im selenhaltigen Komplex mit 2,87 Å etwas größer als beim schwefelhaltigen Modell **89** ist.

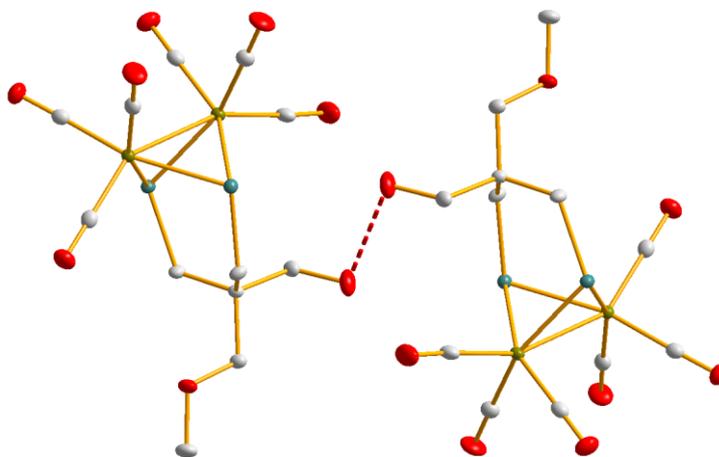


Abbildung 79: Anordnung der Moleküle von **109** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt.

Hinsichtlich des Sauerstoff-Chalkogen-Abstandes weisen beide Komplexe ebenfalls fast identische Werte auf. Im Falle des schwefelhaltigen Vertreters **89** beträgt dieser 3,42 Å und deutet auf eine Wechselwirkung zwischen einer OH-Gruppe und dem Thiolat-Schwefelatom hin. Beim selenhaltigen Komplex **109** wird ein nur leicht vergrößerter Abstand von 3,44 Å gefunden. Diese Abstandsänderung ist sehr gering und liegt deutlich unter den durchschnittlichen Werten ($> 0,1$ Å), welche für charakteristische Bindungs-

verlängerungen beim Übergang von Schwefel hin zum Selen (zum Beispiel der Fe-Se- oder Se-C-Bindung) gefunden werden (siehe auch Abschnitt 2.2.3.1). Somit sollte unter Berücksichtigung des höheren VAN-DER-WAALS-Radius effektiv eine noch stärkere Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe des einen Moleküls mit der Selenolat-Einheit des gegenüberliegenden Moleküls stattfinden. Eine Betrachtung der entsprechenden IR-Spektren beider Hydrogenasemodelle, welche in Abbildung 80 dargestellt sind, widerspricht jedoch diesem Sachverhalt.

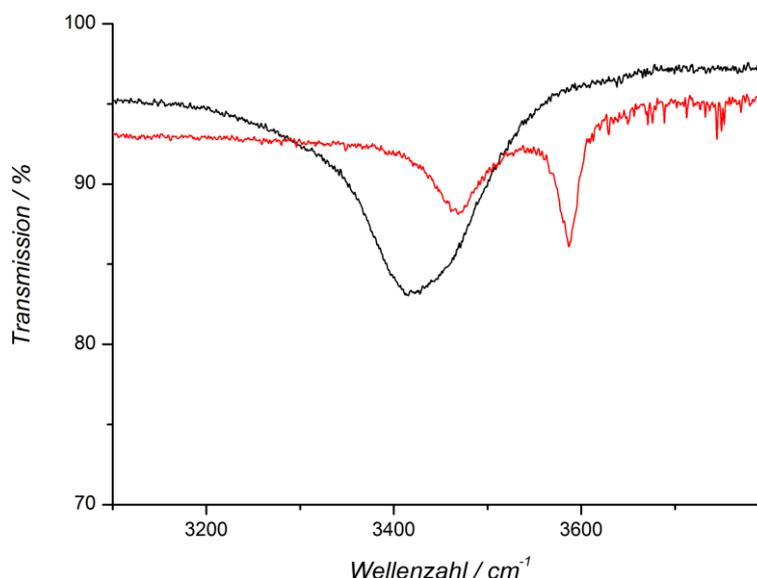


Abbildung 80: IR-Spektren von **89** (schwarz) und **109** (rot) im Bereich der OH-Schwingungen.

Stattdessen werden im IR-Spektrum von **109** zwei unterschiedliche OH-Schwingungen gefunden: eine breite Bande bei 3467 cm^{-1} , welche auf eine recht starke Wasserstoffbrückenbindung hindeutet, und eine relativ scharfe Bande bei 3587 cm^{-1} , was ein Indiz für eine deutlich schwächere Wasserstoffbrückenbindung oder für eine OH-Gruppe, welche in keinem Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebunden ist, darstellt. Folglich scheint ein am Eisen gebundenes Selenatom ein deutlich schlechterer Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen zu sein als entsprechende Schwefelatome.^[374]

2.2.3.4 Weitere 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle

Zur Untersuchung dieser Klasse der Hydrogenasemodelle wurde noch ein weiteres selenhaltiges Modell synthetisiert, welches in Abbildung 81 dargestellt ist. Dabei handelt es sich ähnlich dem schwefelhaltigen Komplex **91** um das als Ketal geschützte Derivat der Bis(hydroxymethyl)-substituierten Verbindung **108**.

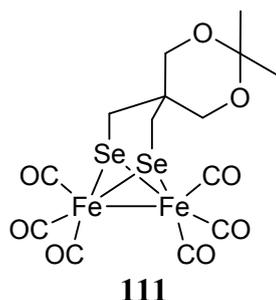


Abbildung 81: Hydrogenasemodell **111**.

Aus $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-spektroskopischer Sicht verursacht der Dioxanring eine Hochfeldverschiebung des quartären Kohlenstoffatoms im $\text{C}_3\text{Se}_2\text{Fe}$ -Ring im Vergleich zu dem Bis(hydroxymethyl)-substituierten Derivat **108**, während für das dem Selen benachbarte Kohlenstoffatom eine leichte Tieffeldverschiebung gefunden wird. Entsprechende Resonanzen werden bei 35,3 und 17,9 ppm detektiert. Die für die SeCH_2 -Gruppe beobachtete Selen-Kohlenstoff-Kopplung zeigt mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{C-Se}} = 85,5$ Hz einen Wert, der etwas über dem der Substanz **108** liegt. Weiterhin wird im ^{77}Se NMR ein Singulett bei 69,7 ppm für die beiden chemisch äquivalenten Selenatome detektiert, welches bezüglich der anderen bisher untersuchten selenhaltigen Hydrogenasemodelle ebenfalls leicht tieffeldverschoben liegt. Im ^1H NMR-Spektrum wird für die SeCH_2 -Gruppe eine Hochfeldverschiebung beobachtet, die chemische Verschiebung ist bei 2,25 ppm zu finden und liegt damit im Bereich des Bis(methoxymethyl)-substituierten Komplexes **110**. Bedingt durch die Linienbreite des Spektrums können jedoch keine Aussagen zu den H-Se-Kopplungskonstanten getroffen werden.

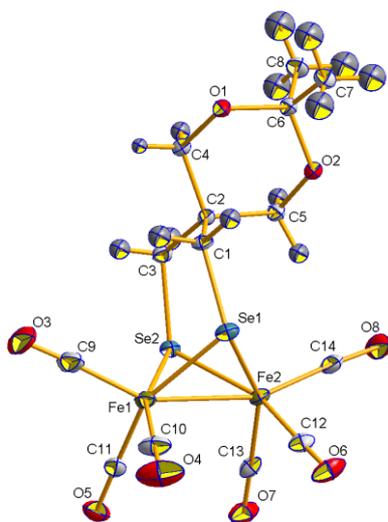


Abbildung 82: Molekülstruktur von **111**. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,5432(4); Fe1-Se1 2,3714(4); Fe1-Se2 2,3869(3); Fe2-Se1 2,3785(3); Fe2-Se2 2,3791(3); Se1-C1 1,9703(19); Se2-C3 1,989(2); Se1-C1-C2 119,57(13); C1-C2-C3 112,28(16); C2-C3-Se2 121,14(13).

Durch das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wird die erwartete Struktur des Hydrogenasemodells **111** noch einmal bestätigt (Abbildung 82). Hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel des C_3Se_2Fe -Ringes gibt es weitestgehende Übereinstimmungen zu den schon untersuchten Modellkomplexen. Die Fe-Fe- C_{ap} -Winkel sind mit $158,62(7)$ und $152,11(8)^\circ$ etwas größer als bei dem Bis(hydroxymethyl)-Komplex **108**, was vermutlich als Folge des steigenden Raumbedarfs gesehen werden kann. Dem gegenüber steht jedoch der ebenfalls sehr kleine Torsionswinkel von lediglich $3,3^\circ$, welcher wiederum die aus Tabelle 7 gezogenen Schlussfolgerungen unterstützt (siehe Abschnitt 2.2.3.3).

2.2.3.5 Weitere Hydrogenasemodelle

Während dieser Arbeit konnten noch zwei weitere Hydrogenasemodelle, welche sowohl Schwefel als auch Selen als Bestandteile des Linkers enthalten, synthetisiert werden (Abbildung 83 Verbindungen **112** und **113**). Als Edukte dienten die entsprechenden 1,2-Thiaselenolan-Derivate **79** und **80**, welche nach dem in Schema 26 und 30 dargestellten Weg analog den ausschließlich schwefel- oder selenhaltigen Derivaten mit $Fe_3(CO)_{12}$ umgesetzt wurden.^[383] Das literaturbekannte Hydrogenasemodell **34**, welches einen benzenverbrückten 1,2-Dithiolato-Linker besitzt, konnte ebenfalls über den in Schema 26 dargestellten Reaktionspfad aus 1,2-Benzendithiol erhalten werden. Hinsichtlich der spektroskopischen Daten besteht eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.^[384,385]

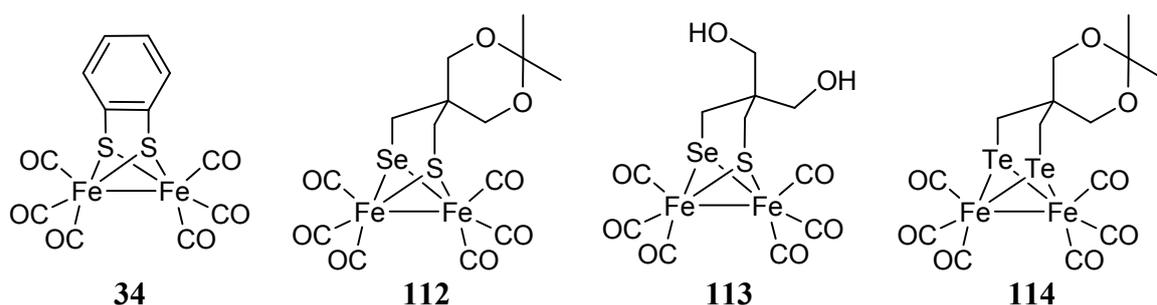
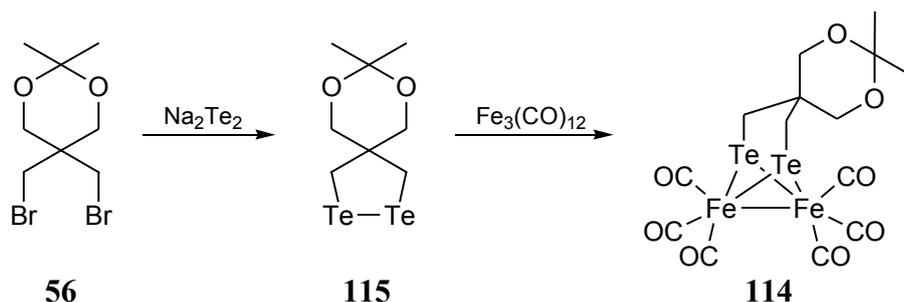


Abbildung 83: Weitere Hydrogenasemodelle mit Dichalkogenolato-Liganden.

Weiterhin konnte auch ein Hydrogenasemodell mit einem 1,3-Ditelluroolato-Linker synthetisiert werden (Abbildung 83 rechts). Ein entsprechender Syntheseweg für Komplex **114** konnte analog zu den 1,3-Diselenolato-Modellen etabliert werden (Schema 31).^[252,380,386] Ausgehend vom Dibromid **56** wurde dieses zunächst mit einer frisch hergestellten Na_2Te_2 -Lösung umgesetzt, welche in gleicher Weise wie die Na_2Se_2 -Lösung

durch Reaktion von NaBH_4 und elementarem Tellur hergestellt wurde.^[324] Bei dem dabei anfallenden Ditellurid **115** wurde auf eine Isolierung verzichtet, da sich während der Arbeiten die geringe Stabilität (Polymerisation) dieser Verbindungsklasse herausstellte.^[387-389] Das 1,2-Ditellurolan-Derivat **115** wurde direkt nach Extraktion der Reaktionslösung des ersten Schrittes mit Trieisendodecacarbonyl umgesetzt und danach säulenchromatografisch aufgetrennt. Auf diesem Wege konnte das 1,3-Ditellurolato-Hydrogenasemodell **114** in analysenreiner Form erhalten werden, jedoch in nur sehr geringer Ausbeute.



Schema 31: Syntheseweg für den 1,3-Ditellurolato-Komplex **114**.

Im ^1H NMR-Spektrum von Verbindung **112** wird für die SCH_2 -Protonen eine chemische Verschiebung von 2,16 ppm beobachtet und die SeCH_2 -Protonen zeigen eine Resonanz bei 2,31 ppm, bei der die dazugehörige Kopplungskonstante ($^2J_{\text{H-Se}}$) einen Wert von 17,5 Hz aufweist. Bei dem hydroxyfunktionalisierten Komplex **113** treten die chemischen Verschiebungen der SCH_2 - und der SeCH_2 -Protonen leicht tieffeldverschoben bei 2,35 und 2,47 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{\text{H-Se}} = 18,2$ Hz auf.

Auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt sich die Anwesenheit von sowohl Schwefel als auch Selen in den Modellkomplexen, welche durch eine Abnahme der Symmetrie und damit einer größeren Anzahl an Signalen gekennzeichnet ist. Für das Hydrogenasemodell **112** werden Resonanzen bei 16,9 ppm ($^1J_{\text{C-Se}} = 83,1$ Hz), 28,1 ppm und 35,6 ppm beobachtet, welche den jeweiligen SeCH_2 , SCH_2 sowie den quartären Kohlenstoffatom des C_3SSeFe -Ringes zugeordnet werden können. Entsprechende chemische Verschiebungen treten im hydroxymethylsubstituierten Komplex **113** bei 15,0 ppm, 24,6 ppm und 43,2 ppm auf, jedoch ist die Kopplung zum Selen in diesem Fall nicht detektiert. Weiterhin zeigen die Carbonylliganden eine Resonanz bei 207,7 ppm im Modell **112** sowie 209,3 ppm bei Verbindung **113**. Als Folge der verringerten Symmetrie werden auch für die zwei Methylgruppen der Substanz **112** zwei Signale beobachtet.

Hinsichtlich der NMR-spektroskopischen Eigenschaften zeigen diese Modellkomplexe die gleiche Beeinflussung durch Änderung der Substituenten, wie sie auch bei den rein schwefel- oder selenhaltigen Pendants zu verzeichnen war. Jetzt gilt es zu untersuchen,

welchen Einfluss die Se-S-Gruppe im Vergleich zu den S-S- beziehungsweise den Se-Se-haltigen Derivaten auf die NMR-spektroskopischen Eigenschaften hat. Diesbezüglich verhalten sich die beiden Hydrogenasemodelle **112** und **113** gleich. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren werden sowohl für die quartären Kohlenstoffatome des C_3SSeFe -Ringes als auch für die Carbonylliganden chemische Verschiebungen gefunden, welche zwischen denen des S-S-Komplexes **91** und des Se-Se-Komplexes **111** liegen. Weiterhin wird für die SCH_2 -Gruppe im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung sowie eine Hochfeldverschiebung im ^1H NMR-Spektrum im Vergleich zu dem ausschließlich Schwefel enthaltenden Komplex **91** detektiert. Ein Vergleich der SeCH_2 -Einheit mit dem selenhaltigen Pendant **111** zeigt den gegenteiligen Verlauf, hier ist das ^1H NMR-Signal tieffeldverschoben und das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Signal hochfeldverschoben.

Obwohl in den 1,2-Thiaselenolan-Derivaten **79** und **80** die Resonanzen im ^{77}Se NMR im Vergleich zu den entsprechenden 1,2-Diselenolanderivaten stark in Richtung tieferes Feld verschoben waren, wird bei den daraus gebildeten Hydrogenasemodellen dieser Effekt nicht beobachtet. Hier werden chemische Verschiebungen von 56,0 ppm für Komplex **112** sowie 61,3 ppm für die Verbindung **113** gemessen. Damit liegen die Werte sogar noch niedriger als in den vergleichbaren Se-Se-Modellsubstanzen.

Der tellurhaltige Komplex **114** zeigt im Vergleich zu seinem selenhaltigen Pendant **111** nochmals eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale des $\text{C}_3\text{Te}_2\text{Fe}$ -Ringes im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum. Für das quartäre Kohlenstoffatom wird eine chemische Verschiebung von 33,5 ppm detektiert während die TeCH_2 -Gruppe bei 1,2 ppm eine Resonanz aufweist. Dem gegenüber wird im ^1H NMR-Spektrum für die TeCH_2 -Einheit, welche eine chemische Verschiebung von 2,34 ppm zeigt, eine Tieffeldverschiebung vergleichend zu den selenhaltigen Pendant **111** festgestellt. Entsprechende Änderungen in den NMR-spektroskopischen Eigenschaften bei Variation des Chalkogens stehen im Einklang mit den bereits in der Literatur beschriebenen Beispielen.^[252,380,386]

Hinsichtlich der Signallage der Carbonylliganden im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum ist bei dem tellurhaltigen Modell **114** der höchste Wert ($\delta = 209,9$) unter den homologen chalkogenhaltigen Hydrogenasemodellen **91**, **111**, **112** und **114** zu finden. Weiterhin zeigen auch die Absorptionsbanden in den entsprechenden IR-Spektren einen charakteristischen Verlauf in Abhängigkeit des Chalkogens. Je schwerer dieses ist, desto besser ist seine Donorfähigkeit und desto höher der Anteil an π -Rückbindung vom Eisen zu den CO-Liganden und umso schwächer die CO-Bindung im Liganden. Dieser Sachverhalt drückt sich in einer sinkenden Wellenzahl der Carbonylschwingung aus

(Abbildung 84).^[252,380] Gleichzeitig bedeutet dies auch eine steigende Elektronendichte an den Eisenzentren (siehe auch Abschnitt 2.2.2.2).

Deutlich ist zu erkennen, dass mit Variation des Chalkogens auch eine Verlagerung der Absorptionsbande mit den höchsten Wellenzahlen hin zu kleineren Werten stattfindet, während das Aussehen der Spektren recht ähnlich bleibt. Im Falle des schwefelhaltigen Komplexes **91** liegt diese bei 2073 cm^{-1} , sinkt bei S-Se-haltigen Komplex **112** auf 2069 cm^{-1} , beim selenhaltigen Komplex **111** auf 2064 cm^{-1} und beim tellurhaltigen Komplex **114** auf 2047 cm^{-1} . Entsprechende Ausmaße in der Abnahme der Wellenzahlen stehen im Einklang mit den Literaturwerten vergleichbarer Hydrogenasemodelle.^[252,380] In dieser Reihe von homologen Hydrogenasemodellen ist der Effekt des Tellurs deutlich stärker als der des Selens ausgeprägt.

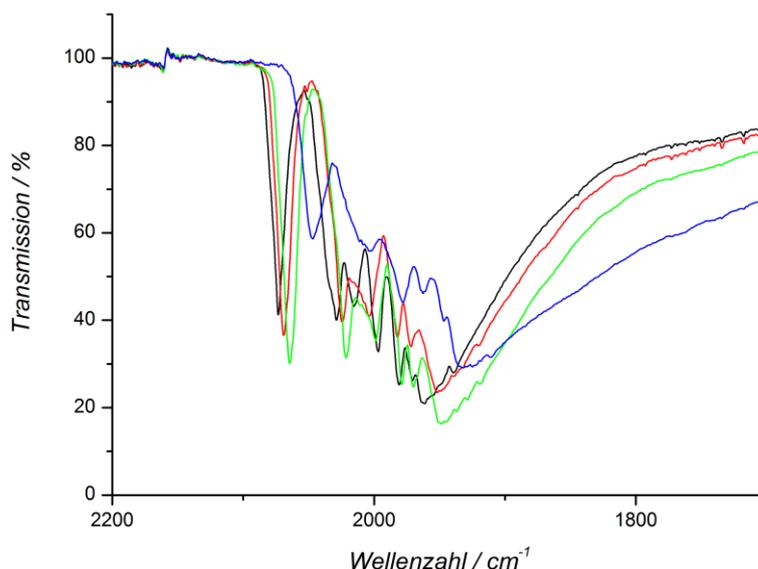


Abbildung 84: IR-Spektren der homologen chalkogenhaltigen Komplexe **91** (S-S, schwarz), **112** (S-Se, rot), **111** (Se-Se, grün) und **114** (Te-Te, blau) im Bereich der Carbonylschwingungen.

Von den Substanzen **112** und **114** konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur bestätigt werden (Abbildung 85). Wie in den schwefel- und selenhaltigen Derivaten **91** und **111** wird auch hier bei dem Hydrogenasemodell **112** die typische Butterfly-artige Anordnung der beiden Eisenzentren bestätigt. Jedoch ist hinsichtlich der Lage des Schwefels und Selens eine Fehlordnung zu finden. Die Positionen der unterschiedlichen Chalkogene sind im Kristall nicht bestimmbar, sondern lediglich ein Mittelwert wird detektiert.^[383] Im Falle des Se-S-haltigen Hydrogenasemodells **112** wird für die Fe-Fe-Bindungslänge von $2,5164(7)\text{ \AA}$ bestimmt, welche damit zwischen der der beiden homologen Komplexe **91** ($d_{\text{Fe-Fe}} = 2,501\text{ \AA}$, Mittelwert der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle) und **111** ($d_{\text{Fe-Fe}} = 2,5432(4)\text{ \AA}$) liegt. Hinsichtlich der

Ausrichtung der Carbonylliganden werden Fe-Fe-C_{ap}-Winkel von 159,71(11) und 152,49(12)° gefunden und der Torsionswinkel beträgt 1,4°. Somit zeigt das Hydrogenasemodell **112** hinsichtlich des sterischen Einflusses der Substituenten fast exakt das gleiche Verhalten wie im selenhaltigen Pendant **111** zu beobachten ist.

Bedingt durch den höheren VAN-DER-WAALS-Radius des Tellurs im Vergleich zu Schwefel oder Selen wird bei dem tellurhaltigen Modell **114** nochmals eine deutliche Bindungsverlängerung beobachtet.^[311,312] Die Längen der Te-C- sowie der Te-Fe-Bindungen steigen auf etwa 2,16 und 2,54 Å an und liegen somit deutlich höher als bei den selenhaltigen Modell **111**.^[252,380] Weiterhin verlängert sich die Fe-Fe-Bindung auf 2,6031(7) Å und liegt somit in dem Bereich, welcher auch in den natürlich vorkommenden Hydrogenasen gefunden wird.^[70,71,75]

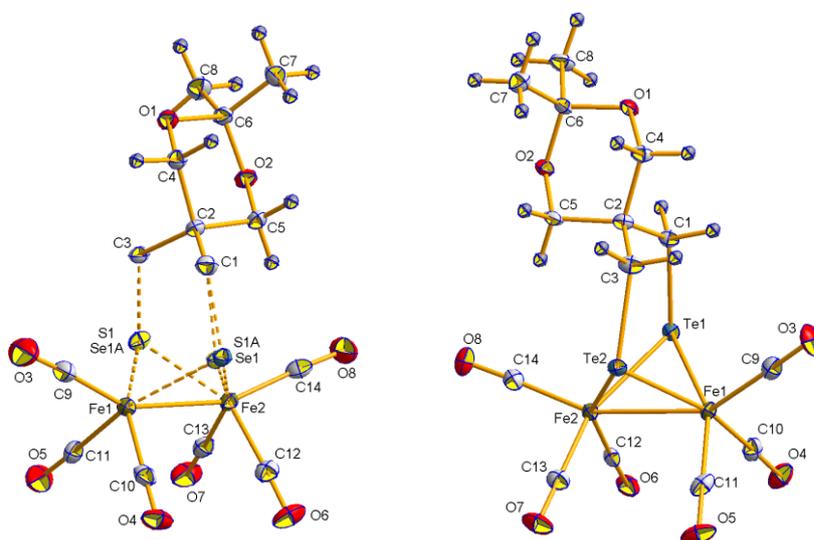
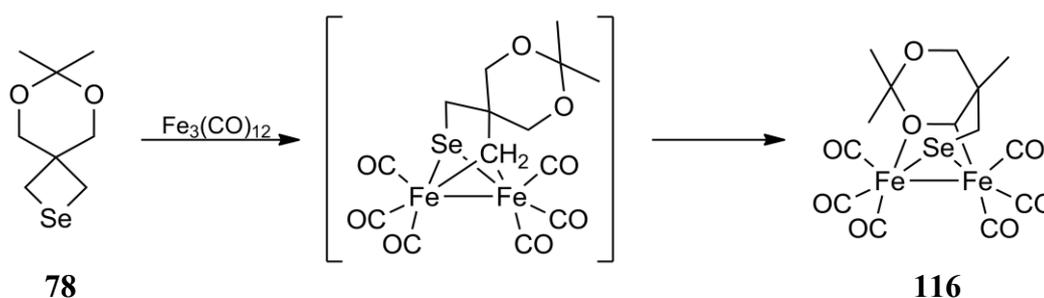


Abbildung 85: Molekülstruktur von **112** (links) und **114** (rechts). Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **114**: Fe1-Fe2 2,6031(7); Fe1-Te1 2,5433(5); Fe1-Te2 2,5430(6); Fe2-Te1 2,5408(5); Fe2-Te2 2,5307(5); Te1-C1 2,159(4); Te2-C3 2,168(4); Te1-C1-C2 122,9(2); C1-C2-C3 112,9(3); C2-C3-Te2 122,7(3).

Interessanterweise wird für das tellurhaltige Hydrogenasemodell **114** ein Torsionswinkel von 17,9° gemessen, obwohl die sterische Abstoßung des apikalen Carbonylliganden und des Dioxanringes durch verlängerte Bindungen und somit einer Streckung der gesamten Struktur kleiner sein sollte. Somit wird der Trend, welcher vom Schwefelanalogon **91** hin zum selenhaltigen Komplex **111** beobachtet wird, nicht bestätigt. Gründe hierfür könnten in den Effekten durch die Packung im Kristall zu suchen sein, oder auch bei den veränderten elektronischen Eigenschaften der tellurhaltigen Komplexe, welche eine andere Anordnung der Carbonylliganden bedingen. Werden jedoch die Fe-Fe-C_{ap}-Winkel von 157,52(13) und 147,95(13)° betrachtet, sind diese kleiner als bei den entsprechenden Modellen **91** und **111**, was der Streckung der gesamten Struktur geschuldet wird.^[252]

Während der Arbeiten konnte ein weiterer selenhaltiger Komplex erhalten werden, welcher in Schema 32 (Verbindung **116**) dargestellt ist. Zunächst wurde er als Nebenprodukt der Synthese des 1,3-Diselenolato-Komplexes **111** detektiert, konnte jedoch erneut durch Nutzung des Selenetanderivates **78** (Verunreinigung in Ligandenfraktion der Synthese des Komplexes **111**) und Trieisendodecacarbonyl hergestellt werden. Ein herausragendes Merkmal dieses Komplexes **116** ist die Verbrückung der Eisenatome: statt einer μ -Se-Einheit fungiert eine C-O-Einheit des Dioxanringes als Brücke, wobei eine Fe-C- und eine Fe-O-Bindung auftreten.

Ein möglicher Mechanismus zur Entstehung dieses Komplexes ist ebenfalls in Schema 32 gezeigt. Es ist bekannt, dass Eisencarbonylverbindungen in der Lage sind, sowohl Schwefel-Kohlenstoff- als auch Selen-Kohlenstoff-Bindungen zu spalten.^[253,390] Auf dieser Grundlage scheint es plausibel, dass zunächst die Se-C-Bindung des Selenetans **78**, welche zusätzlich in dem Vierring einer gewissen Spannung unterliegt, gebrochen wird und ein Intermediat dem oder ähnlich dem in Schema 32 postuliertem auftritt. Als weiterer Schritt kommt eine Umlagerung in Betracht, welche in Verbindung mit einem Protonentransfer in entgegengesetzter Richtung das dem Ethersauerstoff des Dioxanringes benachbarte Kohlenstoffatom die bindende Rolle zukommen lässt.^[140] Unterstützt wird dies durch die freien Elektronenpaare dieses Sauerstoffatoms, welche ebenfalls mit dem zweiten Eisenatom eine koordinative Bindung eingehen.



Schema 32: Mögliches Intermediat bei der Bildung von Komplex **116**.

Im ^1H NMR-Spektrum des Komplexes wird die hohe Asymmetrie deutlich. Sowohl die CH_2 -Gruppe des Dioxanringes als auch die SeCH_2 -Gruppe spalten in jeweils zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von 3,54 und 3,30 ppm sowie 2,38 und 2,74 ppm auf. In allen Fällen beträgt die jeweilige geminale Kopplungskonstante 11,4 Hz. Weiterhin werden auch für die drei vorhandenen Methylgruppen auch drei verschiedene Resonanzen gefunden. Eine starke Tieffeldverschiebung für das CHFe -Proton wird im Vergleich zur äquivalenten CH_2 -Einheit des Dioxanringes des Eduktes **78** beobachtet, es zeigt im Komplex eine chemische Verschiebung von 5,30 ppm. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zeigt

ebenfalls eine sehr starke Tieffeldverschiebung für die eisengebundene CH-Gruppe, welche ein Signal bei $\delta = 107,5$ besitzt. Dieser Wert ist deutlich höher als bei ähnlichen Komplexen, welche ebenfalls ein eisengebundenes Kohlenstoffatom in Nachbarschaft eines Thio- oder Selenoethers aufweisen.^[140, 253,390]

Zusätzlich wird auch für alle anderen Kohlenstoffatome des Dioxanringes eine Tieffeldverschiebung detektiert, wobei die der FeCHCH₂-Einheit mit 10,7 ppm im Vergleich zum Liganden **78** am stärksten ausfällt. Interessanterweise wird auch für das SeCH₂-Kohlenstoffatom im Vergleich zu anderen 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodellen mit $\delta = 32,8$ ein deutlich höherer Wert beobachtet, die entsprechende Kopplungskonstante $^1J_{C-Se}$ ist jedoch mit 59,0 Hz deutlich geringer. Weiterhing zeigt das Selenatom eine chemische Verschiebung im ⁷⁷Se NMR-Spektrum von 31,5 ppm, was von allen beobachteten Werten der 1,3-Diselenolato-Komplexe der Niedrigste ist.

Für die Carbonylliganden werden im ¹³C{¹H} NMR-Spektrum Resonanzen bei 215,5 ppm, 212,2 ppm und 209,9 ppm gefunden, was im Vergleich zu allen bisher untersuchten Modellen deutlich tieffeldverschoben ist. Hinsichtlich Anzahl und Lage der Signale sind diese jedoch mit anderen beschriebenen Modellen vergleichbar und unterstreichen an dieser Stelle den höchst asymmetrischen Charakter des Komplexes **116**.^[140, 253,390]

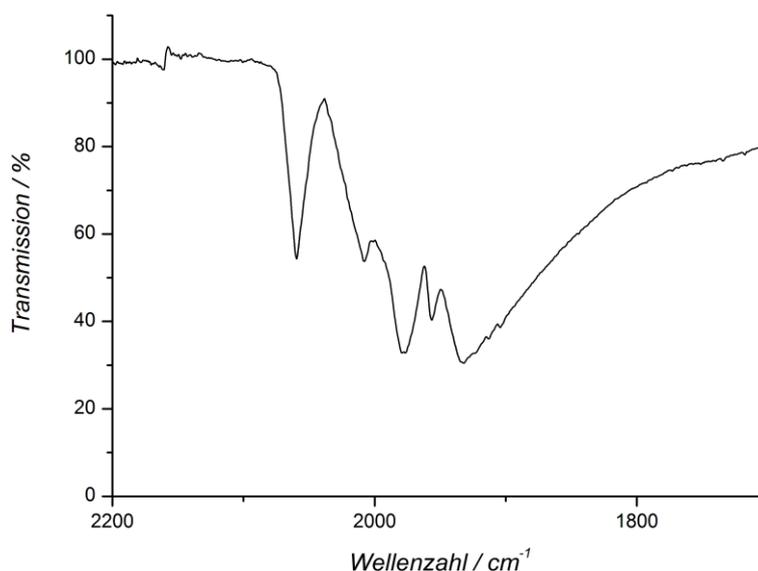


Abbildung 86: IR-Spektrum des Komplexes **116** im Bereich der Carbonylschwingungen.

Hinsichtlich des IR-Spektrums dieses Komplexes wird eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbanden in Richtung kleinere Wellenzahlen detektiert (Abbildung 86). Die Bande mit der höchsten Wellenzahl ist bei 2059 cm⁻¹ zu finden, was etwa im Bereich von 10 cm⁻¹ kleiner ist als in den 1,3-Diselenolato-Komplexen (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

Das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **116** ist in Abbildung 87 dargestellt. Im Gegensatz zu den 1,3-Dichalkogenolato-Hydrogenasemodellen wird die Butterfly-artige Anordnung nicht beobachtet, stattdessen zeigt jedes Eisenzentrum eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Die Länge der Fe-Fe-Bindung beträgt 2,5623(4) Å und ist damit länger als bei entsprechenden 1,3-Diselenolato-Komplexen. Sie ist jedoch auch kürzer als die ähnlicher Verbindungen, an denen Thio- oder Selenoether beteiligt sind.^[140, 253,390]

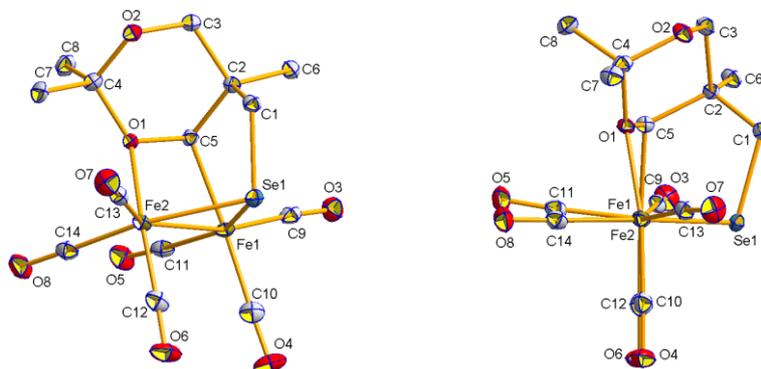


Abbildung 87: Molekülstruktur von **116**. Die Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe1-Fe2 2,5623(4); Fe1-Se1 2,3315(3); Fe2-Se1 2,3947(4); Se1-C1 1,973(2); Fe1-C5 2,050(2); Fe2-O1 2,0579(14); O1-C5 1,475(2); C5-C2 1,535(2); C2-C3 1,539(3); C3-O2 1,434(3); O2-C4 1,406(3); C4-O1 1,468(2); O1-C5-C2 106,72(16); C4-O1-C5 115,89(15); Fe2-O1-C5 104,61(11); O1-C5-Fe1 103,22(12); C5-Fe1-Fe2 74,39(6); Fe1-Fe2-O1 73,25(4).

Für die Fe-C-Bindung wird eine Länge von 2,050(2) Å ermittelt und liegt damit in der erwarteten Größenordnung.^[140] Weiterhin beträgt die Bindungslänge der Fe-O-Bindung 2,0579(14) Å, was geringer ist als entsprechende Fe-S- oder Fe-Se-Bindungen, welche mit Längen von etwa 2,28-2,29 und 2,44 Å angegeben werden.^[140, 253,390] DFT-Rechnungen zeigten, dass der Fe-O-Abstand eines eisengebundenen Phenolats eines Hydrogenasemodells mit 2,045 Å berechnet wird (Abschnitt 1.2.4.3.4), was nur unwesentlich kürzer als die hier gefundene Fe-O-Bindungslänge unter Mitwirkung eines Ethersauerstoffes ist.^[232] Durch die Koordination des Sauerstoffatoms des Dioxanringes kommt es auch hier zu Veränderungen der Bindungslängen, wovon vor allem die Bindungen O1-C5 und O1-C4 durch eine deutliche Verlängerung im Vergleich zum nicht koordinierten Dioxanring des Eduktes **78** auffallen. Sowohl die Längen der Se-Fe-Bindungen als auch die durchschnittlichen Bindungslängen der Eisenatome zu den Carbonylliganden stimmen mit denen in anderen schon beschriebenen 1,3-Diselenolato-Komplexen überein (siehe auch Abschnitt 2.2.3).

2.3 Elektrochemie der Modellsysteme

Eine der wichtigsten Charakteristika der Hydrogenasen und ihrer synthetischen Modelle ist das elektrochemische Verhalten, besonders im Hinblick auf ihre Reduktion sowie ihrer katalytischen Eigenschaften. Als geeignetes Mittel hat sich die Cyclovoltammetrie etabliert, mit deren Hilfe durch gezielte Variation der Messbedingungen tiefere Einblicke in die elektrochemischen Mechanismen erhalten werden können.

2.3.1 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle

2.3.1.1 Elektrochemische Betrachtung in Abwesenheit eines Protonendonors

2.3.1.1.1 Pdt- und bdt-Hydrogenasemodell

Zunächst sollen zwei einfache literaturbekannte Modellkomplexe unter den zur Verfügung stehenden Bedingungen behandelt werden, welche zum Vergleich mit den neuartigen Systemen herangezogen und damit Rückschlüsse auf ablaufende Mechanismen gewonnen werden können. Bei den Modellsystemen handelt es sich einerseits um das einfachste Modellsystem, den pdt-Komplex **3**, und um das benzendithiolato-verbrückte Hydrogenasemodell **34**. Beide Verbindungen weisen hinsichtlich der Reduktion ein verschiedenes Verhalten auf, wobei Erstere eine Ein-Elektronen-Reduktion als ersten Schritt zeigt und Letzere eine Zwei-Elektronen-Reduktion (siehe auch Abschnitt 1.2.4.4). In Abbildung 88 sind beide Cyclovoltammogramme dargestellt, welche zum genauen Vergleich unter identischen Messbedingungen aufgenommen wurden.

Im Falle des pdt-Hydrogenasemodells **3** wird der erste Reduktionsschritt bei $E_{\text{red}} = -1,66 \text{ V}$ beobachtet, wobei der $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{I}}$ -Zustand generiert wird.^[186,203,207,265-273] Bedingt durch die kurze Lebenszeit kommt es zum Zerfall dessen unter Bildung verschiedener Folgeprodukte, was sich einerseits in einer geringen Reversibilität des dazugehörigen Reoxidationspeaks ausdrückt und andererseits zeigen sich im Bereich ab etwa $-2,2 \text{ V}$ mehrere Reduktionsereignisse dieser Folgeprodukte.^[265,266] Unter identischen Messbedingungen weist der bdt-Komplex **34** einen Zwei-Elektronen-Reduktionsschritt bei einem Potential von $-1,35 \text{ V}$ auf.^[184,186,279-282] Dieser zeigt eine deutlich höhere Reversibilität, was an dem stärker ausgeprägten dazugehörigen Reoxidationspeaks zu sehen ist. Der detektierte Reduktionsstrom ab einem Potential von etwa $-2,25 \text{ V}$ ist vermutlich der Übertragung weiterer Elektronen auf das Dianion zurückzuführen, was

letztendlich in der teilweisen Zersetzung des Komplexes mündet. Entsprechende zusätzliche Oxidationssignale im Bereich positiver als $-1,29$ V deuten darauf hin.

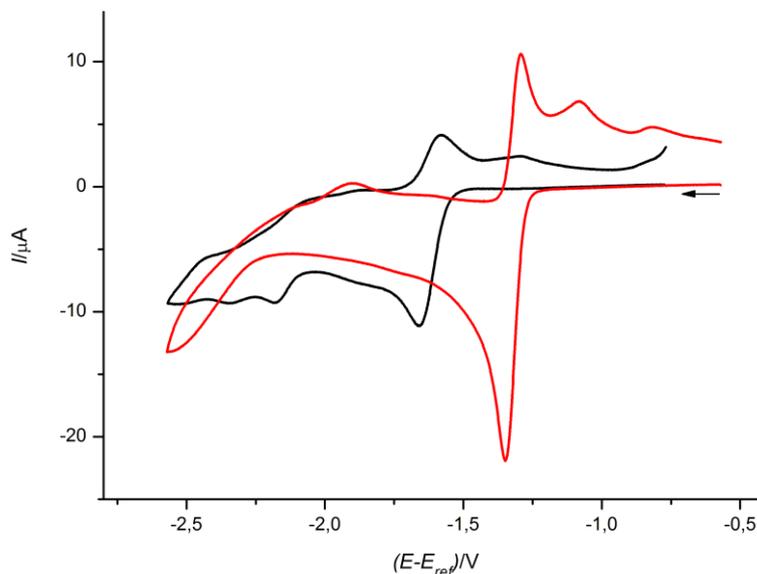


Abbildung 88: Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes (**3**, schwarz) und des bdt-Komplexes (**34**, rot). Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M, Scanrate 0,2 V/s.

Ob beim ersten Reduktionsschritt ein oder zwei Elektronen übertragen werden lässt sich auch aus den Stromstärken der dazugehörigen Peaks herleiten.^[268,282] Im Falle des bdt-Komplexes **34** ist diese doppelt so hoch wie für den pdt-Komplex **3**, für den eine Ein-Elektronen-Reduktion beschrieben wird.

Weiterhin können die kathodischen Ereignisse in Abhängigkeit der Scanrate betrachtet werden, was zusätzliche Informationen über mögliche Mechanismen liefert.^[265] Grundsätzlich gilt, dass mit steigender Scanrate die chemischen Reaktionen unterdrückt werden. Genauer gesagt haben eventuell auftretende Reaktionen oder Umlagerungen immer weniger Zeit stattzufinden, sodass die elektronische Übergänge des Komplexes zum bestimmenden Element des Cyclovoltammogrammes werden.

Beim pdt-Komplex **3** (Abbildung 89 oben) zeigt sich eine starke Veränderung des Verhaltens in Abhängigkeit der Scanrate. Je höher diese ist, desto deutlicher treten die zwei einzelnen Reduktionsschritte ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$ und $\text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$) hervor, wobei der zweite Reduktionsschritt bei einem Potential kleiner als $-2,0$ V auftritt.^[265] Gleichzeitig werden die Reduktionsereignisse, welche durch die Folgeprodukte hervorgerufen wurden, nicht mehr detektiert und die Reversibilität der Prozesse ist deutlich erhöht. Grund ist die kurze Lebenszeit des Monoanions von **3** in Lösung, erst bei hohen Scanraten (ab etwa 5 V/s) sind die elektrochemischen Prozesse im Vergleich zu den anschließenden

chemische Reaktionen des Anions so schnell, dass die einzelnen Reduktionsschritte erfasst werden können.^[265,266]

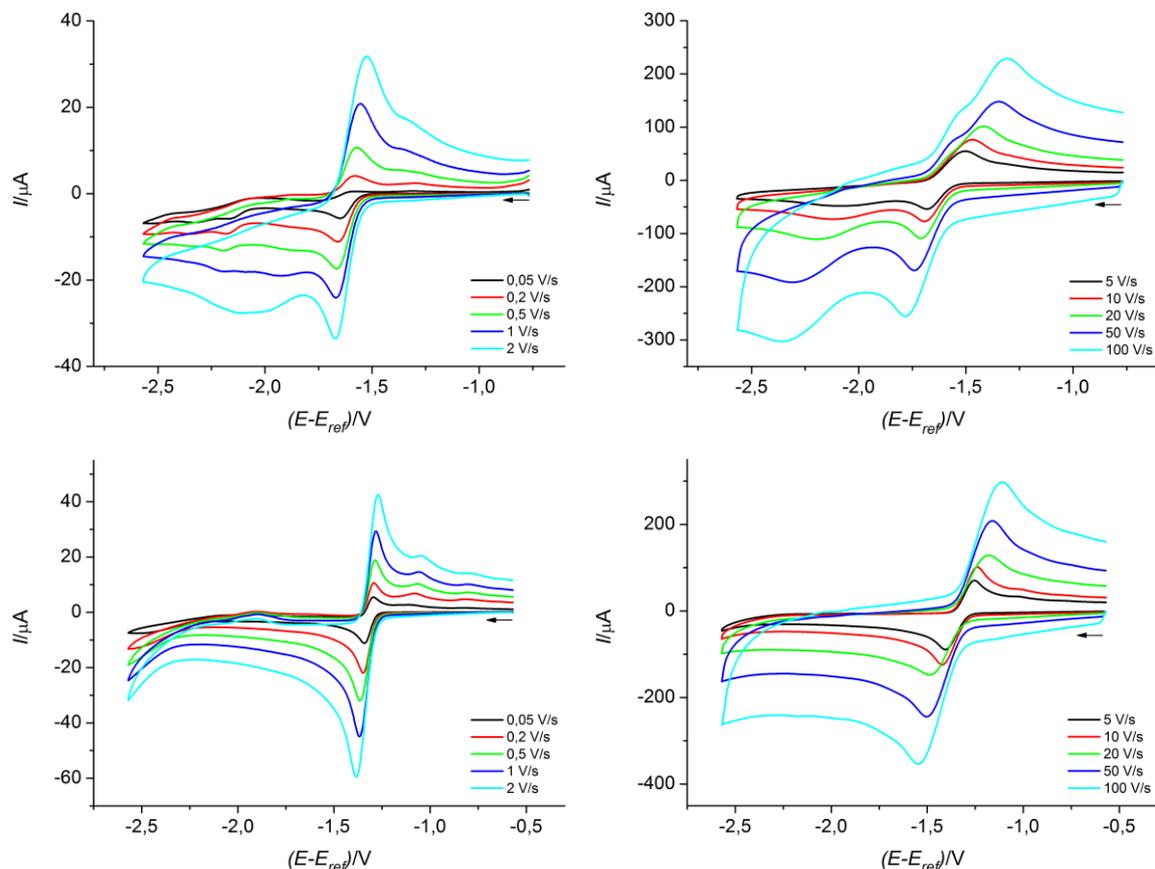


Abbildung 89: Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes **3** (oben) und des bdt-Komplexes **34** (unten) in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplex 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

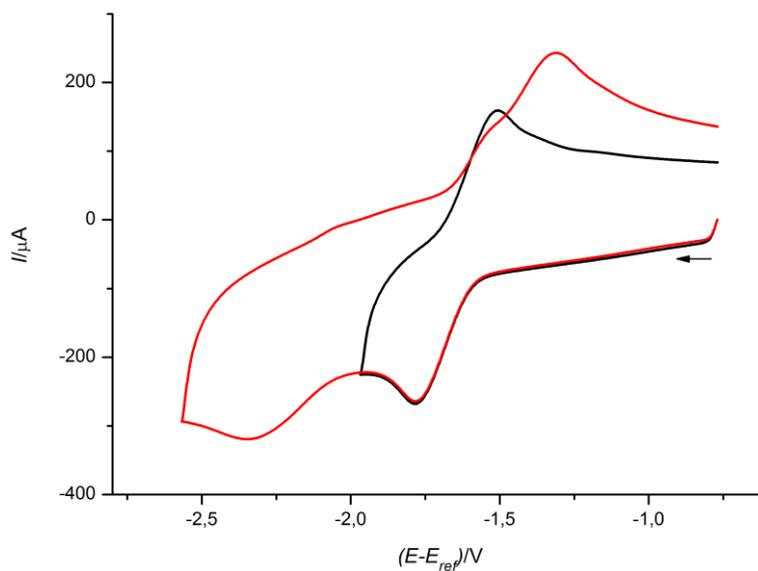


Abbildung 90: Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes **3** nach verschiedenen Umkehrpunkten. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 100 V/s, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

Interessanterweise wird ab einer Scanrate von 20 V/s eine Schulter im Oxidationsprozess bei etwa -1,5 V beobachtet. Diese ist der Oxidation des Monoanions zu schulden, welche den neutralen Ausgangskomplex regeneriert ($\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$).^[265] In Abbildung 90 wird dieser Sachverhalt belegt: wird bei entsprechend hoher Scanrate nur gezielt bis zur Stufe des Monoanions reduziert, kann nach Umkehr der Scanrichtung die reversible Oxidation dieses Monoanions detektiert werden. Diese entspricht hinsichtlich des Potentials genau der beobachteten Schulter aus Abbildung 89. Weiterhin wird nach Reduktion zum Dianion und Umkehr der Scanrichtung ein Oxidationsereignis bei etwa -1,3 V beobachtet, welches den Übergang $\text{Fe}^0\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ darstellt. Dieser findet bei einem Potential statt, welches im Vergleich zu dem des Monoanions in Richtung positivere Werte verschoben ist, sodass Reduktion und dazugehörige Oxidation eine starke Trennung der Spitzenpotentiale zeigen. Solch ein Verhalten ist charakteristisch für einen sehr langsam verlaufenden elektrochemischen Übergang.^[265]

Im Gegensatz dazu steht das elektrochemische Verhalten des bdt-Komplexes **34** (Abbildung 89 unten): selbst bei hohen Scanraten bis 100 V/s wird jeweils nur ein kathodisches Ereignis detektiert, welches dem Übergang $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$ zugeordnet werden kann.^[184,186,279-282] Eine hohe Reversibilität besitzt dieses Signal auch schon bei niedrigen Scanraten, diese steigt jedoch noch einmal mit steigender Scanrate an. Darüber hinaus verschwinden auch die Oxidationspeaks, welche durch Verbindungen aus dem teilweisen Zerfall des Komplexes in seiner reduzierten Form herrühren.

Bei dem in diesem Abschnitt ermittelten elektrochemischen Verhalten zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der Literatur. Beide Substanzen, welche zwei unterschiedliche elektrochemische Prozesse hinsichtlich der Reduktion zeigen, können somit als Referenz zu den neuartigen Modellsystemen herangezogen werden. Durch den Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften mit denen dieser beiden Systeme lassen sich somit exaktere Aussagen über die ablaufenden Reduktionsmechanismen der neuartigen untersuchten Modellsysteme treffen.

2.3.1.1.2 Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welchen Einfluss die Substituenten am 1,3-Dithiolato-Linker auf den elektrochemischen Prozess haben. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um Methylgruppen wie bei den Hydrogenasemodellen **87** und **13**.

Das Cyclovoltammogramm des monomethylsubstituierten Komplexes **87** zeigt eine hohe Übereinstimmung mit denen des unsubstituierten pdt-Komplexes **3** unter identischen

Messbedingungen (Abbildung 91). Ebenfalls wird eine Ein-Elektronen-Reduktion bei einem Potential von -1,66 V beobachtet, dessen Spitzenstromstärke mit denen des pdt-Komplexes **3** gut übereinstimmt.^[186,203,207,265-273] Auch sind, analog zum Hydrogenasemodell **3**, einige Reduktionspeaks im Bereich um -2,2 V sichtbar, welche durch Folgeprodukte des Zerfalls der anionischen Spezies von **87** hervorgerufen werden.^[265,266] Im Vergleich zum pdt-Komplex **3** ist jedoch die Stromstärke dieser Reduktionen etwas geringer ausgeprägt, was auf eine geringere Konzentration der Folgeprodukte und somit auf eine höhere Stabilität des Anions von **87** schließen lässt. Unterstützt wird dies auch durch den Reoxidationspeak bei -1,57 V, welcher eine höhere Stromstärke besitzt und somit eine größere Reversibilität des Reduktionsvorganges zeigt.

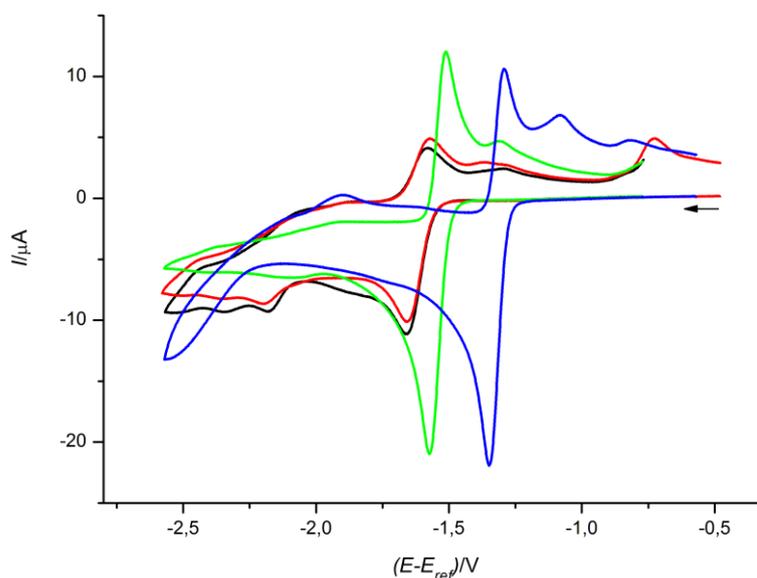


Abbildung 91: Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes **3** (schwarz), des monomethylsubstituierten Komplexes **87** (rot), des dimethylsubstituierten Komplexes **13** (grün) und des bdt-Komplexes **34** (blau). Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate: 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Weiterhin wird auch bei Betrachtung der Cyclovoltammogramme in Abhängigkeit der Scanrate eine starke Ähnlichkeit zum pdt-Modell **3** beobachtet (Abbildung 92).^[265] Mit höherer Scanrate tritt der zweite Reduktionspeak ($\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) immer deutlicher in Erscheinung. Im Vergleich zum pdt-Modell **3** wird dies jedoch schon bei kleineren Scanraten um 1 V/s beobachtet, was ein weiteres Indiz für eine höhere Stabilität und somit einer längeren Lebenszeit des Monoanions von **87** in Lösung ist.^[265,266]

Bei einer Scanrate von 5 V/s lässt sich das Monoanion des methylsubstituierten Komplexes **87** schwerer reduzieren als das des entsprechenden pdt-Komplexes **3**. Ersteres weist ein Potential ($\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) von -2,18 V auf, während das Monoanion des pdt-Modells **3** unter gleichen Bedingungen ein um 100 mV verschobenes Reduktionspotential von

-2,08 V besitzt. Auch hier kann die höhere Stabilität des Anions **87**⁻ im Vergleich zu **3**⁻ als mögliche Begründung herangezogen werden, wodurch dieses ein negativeres Reduktionspotential aufweist.

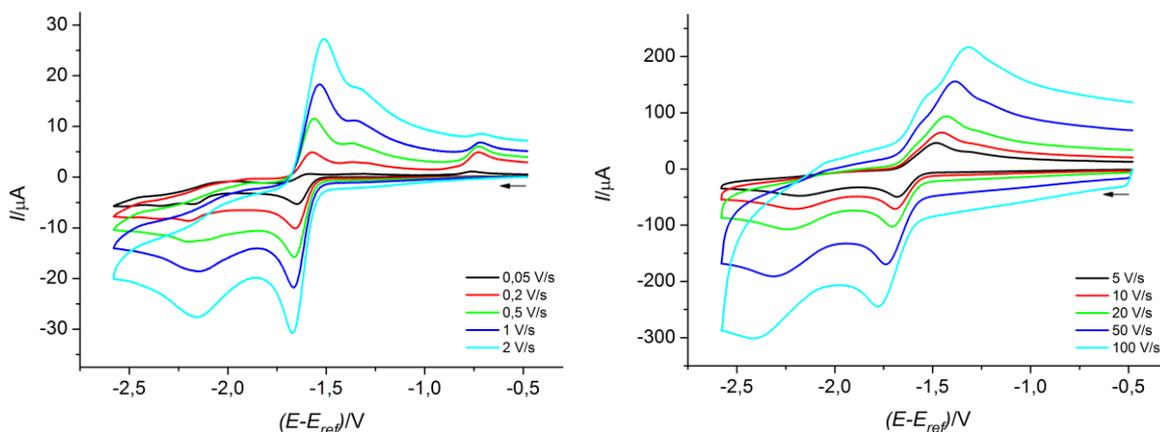


Abbildung 92: Cyclovoltammogramme des methylysubstituierten Komplexes **87** in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

Das dimethylsubstituierte Hydrogenasemodell **13** weist ein völlig anderes Cyclovoltammogramm (Abbildung 91) als sein Monomethyl-Derivat **87** auf.^[215,367] Es zeigt bezüglich der Form des Reduktionspeaks eine starke Ähnlichkeit mit dem des Benzendithiolato-Komplexes **34**.^[184,186,279-282] Bezüglich der Potentiale tritt eine Verschiebung von 90 mV in positive Richtung im Vergleich zum pdt-Komplex **3** ein. Die Reduktion findet bei -1,57 V statt, was jedoch noch deutlich negativer als bei dem bdt-Komplex **34** bei -1,35 V ist.

Hinsichtlich der Stromstärke des Spitzenpotentials liegt der Wert des Modellkomplexes **13** mit 20,8 μA fast gleich wie bei dem bdt-Komplex **34** mit 21,7 μA, was auch auf einen Zwei-Elektronen-Reduktionsschritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$) schließen lässt.

Im Bereich um etwa -2,1 V wird ein intensitätsschwaches Reduktionsereignis beobachtet, welches anders als im Falle der Substanzen **3** und **87** nicht auf Zersetzungsprodukte der jeweiligen Monoanionen zurückzuführen ist, sondern vermutlich durch ein Produkt erzeugt wird, welches aus dem Dianion des disubstituierten Hydrogenasemodells **13** hervorgeht.^[367]

Weiterhin weist das für den dimethylsubstituierten Komplex beobachtete Reduktionssignal selbst für die geringe Scanrate von 0,2 V/s im Vergleich zu den Modellsubstanzen **3** und **87** eine deutlich höhere Reversibilität auf, was sich in einem Peakhöhenverhältnis I_{red} zu I_{ox} von 1 zu 0,67 ausdrückt. Auch hier ist ein zusätzliches Signal bei -1,31 V in positiver Scanrichtung zu sehen, was auf teilweiser Zersetzung anionischer Spezies und Oxidation

des dabei entstehenden Produktes beruht. Dieses zeigt jedoch eine deutlich geringere Intensität als vergleichbare Signale der beiden Verbindungen **3** und **87**.

In Abbildung 93 sind die Cyclovoltammogramme des dimethylsubstituierten Komplexes **13** in Abhängigkeit der Scanrate dargestellt. Selbst bei hohen Scanraten wird im Gegensatz zu den Hydrogenasemodellen **3** und **87** das Auftreten eines zweiten Reduktionsereignisses im Bereich um -2 V nicht beobachtet, wodurch der postulierte Zwei-Elektronen-Reduktionsschritt bestätigt wird. Bei der Scanratenabhängigkeit zeigt der dimethylsubstituierte Komplex **13** sehr gute Übereinstimmung mit dem bdt-Komplex **34**.^[184,186,279-282] Beide weisen bei höherer Scanrate eine gesteigerte Reversibilität des Zwei-Elektronen-Reduktionsschrittes auf, gleichzeitig wird auch die Intensität der Ströme der Redoxereignisse geringer, welche durch Produkte aus dem Zerfall anionischer Spezies resultieren.

Das elektrochemische Verhalten des dimethylsubstituierten Komplexes **13** wurde schon von DARENSBOURG untersucht.^[215,367] Sowohl die Form des im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Cyclovoltammogramms sowie die Lage der Reduktionsereignisse stimmen mit den schon beschriebenen Werten überein, jedoch zeigt ein Vergleich mit den Cyclovoltammogrammen bekannter Verbindungen (pdt-Komplex **3** sowie bdt-Komplex **34**) einen anderen Reduktionsmechanismus. Beim detektierten Reduktionsereignis handelt es sich nicht um ein Ein-Elektronen-Schritt wie von DARENSBOURG postuliert, sondern um den schon mehrfach erwähnten Zwei-Elektronen-Schritt.^[215]

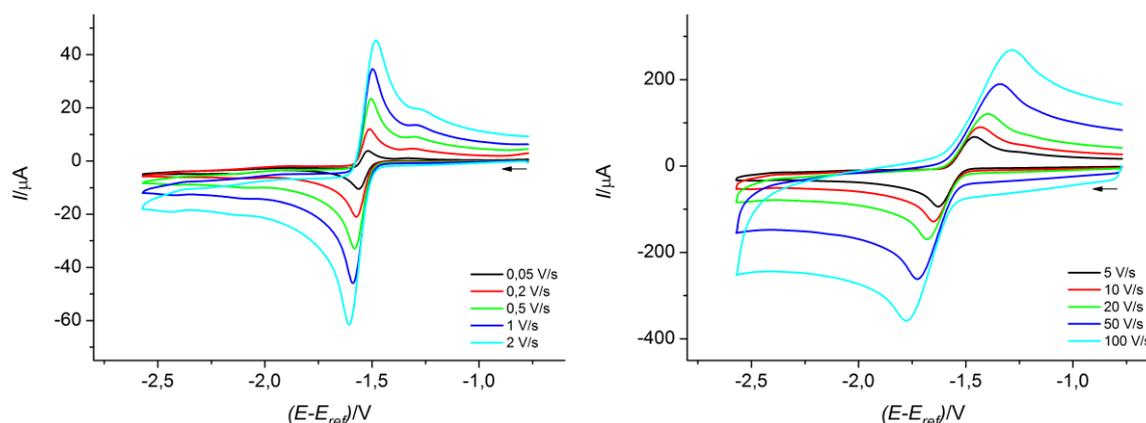


Abbildung 93: Cyclovoltammogramme des dimethylsubstituierten Komplexes **13** in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Aber worin liegt die Ursache, dass es sich beim monomethylsubstituierten Hydrogenasemodell **87** um eine Ein-Elektronen-Reduktion und beim dimethylsubstituierten Komplex **13** um eine Zwei-Elektronen-Reduktion handelt? Beide Modelle unterscheiden sich lediglich in dem Vorhandensein einer Methylgruppe, deren Effekt als gering auf den

relativ weit entfernten Fe₂S₂-Kern und auf dessen elektronische Struktur einzustufen ist. Was jedoch deutlich zunimmt ist der sterische Anspruch des 1,3-Dithiolato-Linkers.^[215,367] Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, hat dies einen Effekt auf die Anordnung der Carbonylliganden, welcher Ausdruck in unterschiedlich großen Torsionswinkeln sowie den Winkeln der Carbonylliganden bezüglich der Fe-Fe-Achse findet. Weiterhin wird die Rotationsbarriere der [Fe(CO)₃]-Einheiten erniedrigt und der energetisch günstigste Zustand, welcher ein verbrückenden CO-Liganden enthält, kann leichter realisiert werden.^[215,367] Gerade aber dieser verbrückende Zustand eines CO-Liganden verursacht eine starke Stabilisierung der reduzierten Zustände des Systems.^[283] Im Falle des schon besprochenen bdt-Komplexes **34**, welcher ebenfalls eine Zwei-Elektronen-Reduktion aufweist, führt das dazu, dass das Dianion deutlich stabiler als das Monoanion ist. Als Folge davon wird das relativ instabile Monoanion sehr leicht zum Dianion reduziert. Der Effekt ist so stark ausgeprägt, dass das Potential des Übergangs Fe⁰Fe^I → Fe⁰Fe⁰ positiver liegt als das des Überganges Fe^Ie^I → Fe⁰Fe^I und eine Potentialinversion auftritt.^[184,265] Somit wird nach erfolgter Reduktion zum Monoanion sofort das zweite Elektron übertragen, sodass insgesamt im ersten detektierten Reduktionsereignis zwei Elektronen übertragen werden.

Ein entsprechendes Verhalten wird durch die deutlich ausgeprägte Übereinstimmung der Cyclovoltammogramme des bdt-Komplexes **34** und des dimethylsubstituierten Hydrogenasemodells **13** für beide angenommen. Obwohl die Komplexe **13** und **34** deutliche Unterschiede im Aufbau des Dithiolato-Linkers aufweisen, ist für beide Verbindungen der sterische Anspruch recht hoch.

2.3.1.1.3 Hydroxy- und methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle

Wie im vorherigen Abschnitt festgestellt wurde, ändert sich der Reduktionsmechanismus beim Übergang der monosubstituierten zu den disubstituierten Hydrogenasemodellen der allgemeinen Form [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂CRR'] von einem Ein-Elektronen-Schritt hin zu einem Zwei-Elektronen-Schritt im Falle von Methylsubstituenten. Unter dieser Voraussetzung ist es nicht überraschend, dass auch die anderen disubstituierten Hydrogenasemodelle gleiche elektrochemische Eigenschaften bezüglich ihrer Reduktion zeigen. Eine Übersicht, welche in Tabelle 8 dargestellt ist, belegt diesen Sachverhalt: *alle disubstituierten Modelle weisen einen Zwei-Elektronen-Reduktionsschritt in einem engen Potentialbereich um -1,55 V auf. Somit ist zu schlussfolgern, dass die Elektrochemie entscheidend durch das Substitutionsmuster des 1,3-Dithiolato-Linkers beeinflusst wird.*

Tabelle 8: Elektrochemische Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$) und der Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) der schwefelhaltigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{CRR}']$ bei einer Konzentration von 1 mM. Scanrate 0,2 V/s, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M, Lösungsmittel Acetonitril.

Komplex	R	R'	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
3	H	H	-1,66 ^a	0,75
87	CH ₃	H	-1,66 ^a	0,75
13	CH ₃	CH ₃	-1,57 -1,78 ^b	0,70 0,85 ^b
27	CH ₂ OH	CH ₃	-1,57	0,61
88	CH ₂ OH	CH ₂ OH	-1,53 -1,72 ^b	0,67 0,53 ^{b,c} 0,92 ^{b,d}
89	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	-1,55	0,57
90	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	-1,56 -1,77 ^b	0,66 0,73 ^{b,c} 1,08 ^{b,d}
91	$\frac{1}{2}$ C ₅ H ₁₀ O ₂	$\frac{1}{2}$ C ₅ H ₁₀ O ₂	-1,54	0,76
92	C(O)OC ₂ H ₅	C(O)OC ₂ H ₅	-1,55	0,74
101	CH ₂ OC(O)CH ₃	CH ₂ OH	-1,53	0,66
93	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₄ H ₂₉	-1,79 ^b	0,81 ^b
95	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	-1,79 ^b	0,76 ^b
102	CH ₂ OC(O)C ₁₅ H ₃₁	CH ₂ OC(O)C ₁₅ H ₃₁	-1,70 ^b	0,90 ^b

^a nur erster Reduktionspeak ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$), ^b Lösungsmittel CH₂Cl₂, ^c erste Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$), ^d zweite Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$), ^e Konzentration 0,5 mM.

Weiterhin werden die Potentiale auch durch funktionelle Gruppen an den Seitenketten beeinflusst. Als Beispiele sollen hier der dimethylsubstituierte Komplex **13**, der bis(hydroxymethyl)-substituierte Komplex **88** und der bis(methoxymethyl)-substituierte Komplex **90** genauer betrachtet werden (Abbildung 94). Die beiden Modellverbindungen **88** und **90** besitzen funktionelle Gruppen, welche prinzipiell in der Lage sind, mit dem Fe₂S₂-Kern zu interagieren. Möglich ist dabei die Funktion als Protonenquelle oder Protonenüberträger, aber auch eine Koordination über deren freie Elektronenpaare oder

Wasserstoffbrückenbindungen (im Falle des hydroxysubstituierten Modells **88**) ist nicht auszuschließen.^[230-236]

Die in Abbildung 94 dargestellten Cyclovoltammogramme bestätigen, dass wie schon postuliert die disubstituierten Hydrogenasemodelle alle ein sehr ähnliches elektrochemisches Verhalten aufweisen. Darüber hinaus wird auch deutlich, dass der Einfluss funktioneller Gruppen vorhanden ist, jedoch nur sehr schwach auftritt. Als einzige der drei dargestellten Komplexe ist das bis(hydroxymethyl)-substituierte Derivat **88** in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.^[233-236] Dadurch wird das Reduktionspotential auf -1,53 V anodisch verschoben und stellt somit unter den dargestellten Komplexen den Wert dar, welcher am weitesten in die positive (gewünschte) Richtung verschoben ist (siehe auch Tabelle 8).

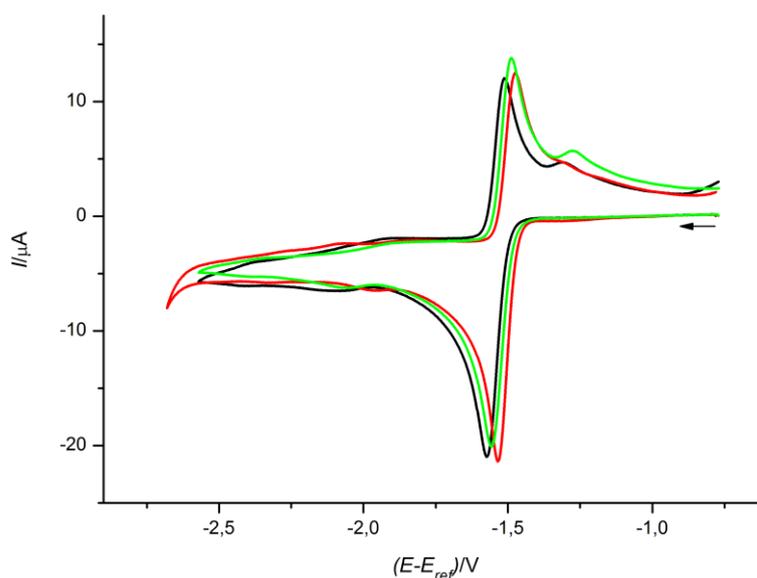


Abbildung 94: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **13** (schwarz), **88** (rot) und **90** (grün). Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Durch DFT-Rechnungen (Gaussian09, B3LYP-6-311G**) ^[391-395] kann der Einfluss der OH-Gruppen sowie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bestätigt werden. Die in Abbildung 95 dargestellte energetisch günstigste Struktur des Dianions des Hydrogenasemodells **88** verdeutlicht die Interaktion zwischen dem verbrückenden Thiolat und der angrenzenden OH-Gruppe ($d_{\text{S-H}} = 2,325 \text{ \AA}$, siehe Abschnitt 2.2.1.3). Weiterhin wird auch das Auftreten eines semi-verbrückenden Carbonylliganden beobachtet, wodurch eine dem Dianion des bdt-Komplexes **34** ähnliche Struktur erkennbar wird (Abschnitt 1.2.4.4).

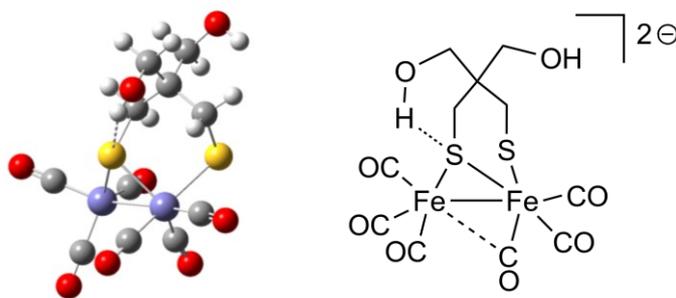


Abbildung 95: Ergebnisse der DFT-Rechnung (links) sowie schematische Darstellung (rechts) des energetisch günstigsten Zustandes des Dianions von Hydrogenasemodell **88**. Die DFT-Rechnungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Wolfgang Imhof angefertigt.

Auch das Potential der Oxidation der Hydrogenasemodelle wird durch die Substituenten beeinflusst. Im Bereich um etwa 0,8 V wird den propandithiolato-basierten Hydrogenasemodellen ein irreversibler Zwei-Elektronen-Oxidationsschritt von $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}}$ zu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ zugesprochen, welcher auch in den hier untersuchten Modellsystemen gefunden wird (siehe auch Abschnitt 1.2.4.4 und Tabelle 8).^[186,203,207,270-273,278] Wie aus dieser Tabelle hervorgeht scheint sich jedoch ein Trend in Abhängigkeit der Substituenten anzudeuten. Bei Anwesenheit von Hydroxy- oder Methoxygruppen im Komplex kommt es zu einer leichten Verringerung des Oxidationspotentials im Vergleich zum dimethylsubstituierten Komplex **13**, welcher ein Potential von 0,70 V in Acetonitril aufweist. Die höchsten (positivsten) Oxidationspotentiale sind jedoch bei den Modellkomplexen **3** und **87** mit 0,75 V zu finden, welche auch schon hinsichtlich ihrer Reduktionseigenschaften (anderer Mechanismus) die Ausnahme unter den in Tabelle 8 dargestellten Verbindungen bilden. Im Hinblick auf die katalytische Wasserstoffentwicklung der Modellverbindungen ist die Oxidation ohne Bedeutung, darüber hinaus kommt es zu einer irreversiblen Zerstörung der Komplexe. Aus diesem Grund wird dem Oxidationsprozess bis auf wenige Ausnahme im Verlauf dieser Diskussion nur wenig Beachtung geschenkt und sich mehr dem charakteristischen Merkmal der Hydrogenasemodelle, der Reduktion sowie der daraus resultierenden katalytischen Wasserstoffentwicklung in Anwesenheit einer Protonenquelle, gewidmet.

Einfluss des Lösungsmittels

Der schon beschriebene Effekt der Potentialverschiebung hinsichtlich der Reduktion, welcher aus den Wasserstoffbrückenbindungen resultiert, kann durch Messung der Cyclovoltammogramme in einem anderen Lösungsmittel noch verstärkt beobachtet werden. Alle bisherigen Messungen wurden in Acetonitril durchgeführt, einem recht polaren Lösungsmittel. Dieses kann an die Hydrogenasemodelle und deren anionische

Spezies koordinieren und diese dadurch stabilisieren.^[268,275] Werden die cyclovoltammetrischen Messungen in Dichlormethan durchgeführt, welches eine deutlich geringere Polarität besitzt, treten diese stabilisierenden Effekte nur in einem verringertem Ausmaß auf. Die Cyclovoltammogramme werden verhältnismäßig stärker durch Effekte beeinflusst, welche der Modellkomplex an sich verursacht. So zum Beispiel die Wasserstoffbrückenbindungen, welche im Vergleich von **13**, **88** und **90** ausschließlich im Hydrogenasemodell **88** möglich sind.^[233-236]

In Abbildung 96 sind die Cyclovoltammogramme der Substanzen **13**, **88** und **90** zu sehen, welche unter identischen Bedingungen wie in Abbildung 94 aufgenommen wurden. Lediglich das Lösungsmittel, in diesem Falle Dichlormethan, wurde variiert. Im Vergleich zu den Reduktionspotentialen in Acetonitril kommt es für alle untersuchten Hydrogenasemodelle zu einer Verschiebung der Reduktionspotentiale um etwa 200 mV in negative Richtung (Tabelle 8). Als Ursache ist die fehlende Stabilisierung durch das schwächer koordinierende Dichlormethan als Lösungsmittel anzusehen.^[268]

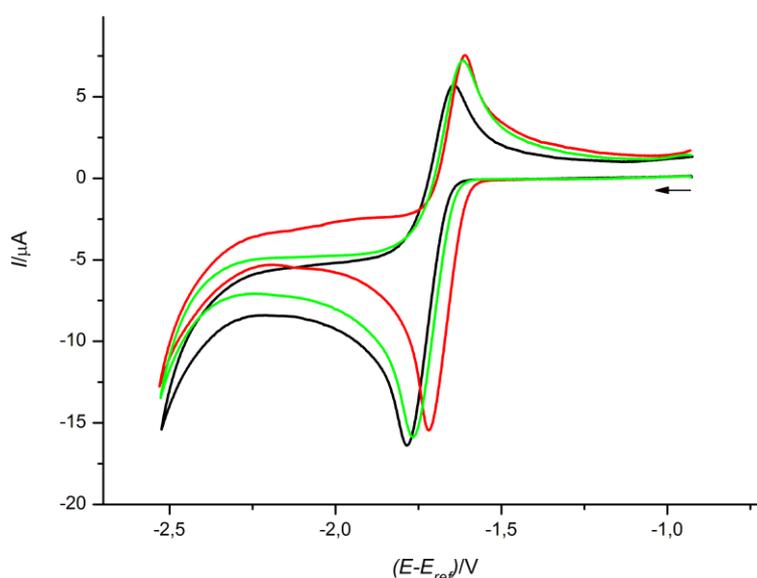


Abbildung 96: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **13** (schwarz), **88** (rot) und **90** (grün). Lösungsmittel CH₂Cl₂, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

Weiterhin fällt auf, dass die Unterschiede in den Reduktionspotentialen größer sind als in den entsprechenden acetonitrilhaltigen Lösungen. Für die Hydrogenasemodelle **13** und **90**, welche Methyl- oder Methoxymethylsubstituenten beinhalten, treten die Reduktionspotentiale bei -1,78 und -1,77 V auf. Demgegenüber steht der Komplex **88**, welcher Hydroxygruppen trägt und somit die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzt. Das Ausmaß dieses Effektes ist in Dichlormethan deutlich größer als in

Acetonitril und resultiert letztendlich in einer Verschiebung des Potentials in positive Richtung um 50 bis 60 mV ($E_{\text{red}} = -1,72 \text{ V}$) verglichen mit den Substanzen **13** und **90**.

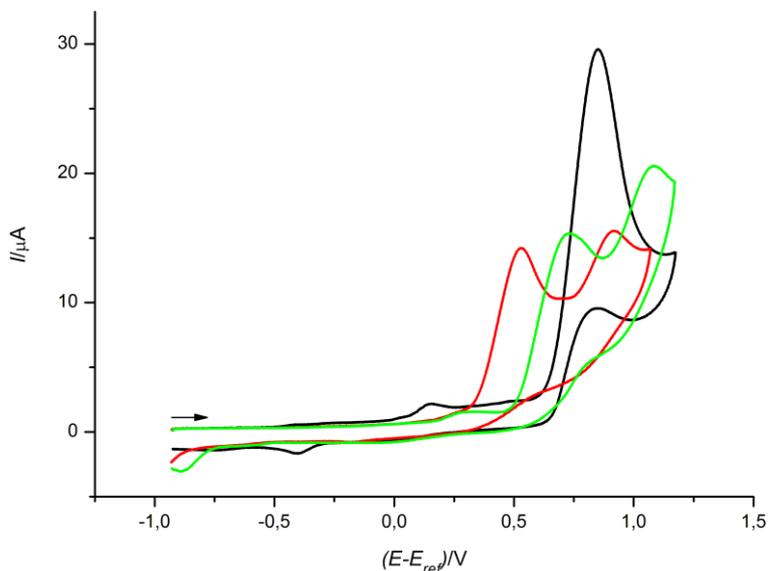


Abbildung 97: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **13** (schwarz), **88** (rot) und **90** (grün) im Bereich der Oxidation. Lösungsmittel CH_2Cl_2 , Scanrate $0,2 \text{ V/s}$, Konzentration der Komplexe 1 mM , Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ $0,1 \text{ M}$.

Ein noch stärkerer Unterschied zwischen Messungen in Acetonitril und Dichlormethan wird bei den Oxidationen der Komplexe **13**, **88** und **90** gefunden (Abbildung 97, Tabelle 8). Das dimethylsubstituierte Hydrogenasemodell **13** zeigt in beiden Lösungsmitteln eine Zwei-Elektronen-Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$), wobei die Oxidation im nicht-koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan bei $0,85 \text{ V}$ um 150 mV positiver liegt als in Acetonitril.^[29] Sowohl für das bis(hydroxymethyl)- (**88**) als auch das bis(methoxymethyl)-substituierte Hydrogenasemodell **90** wird ein gänzlich anderes Oxidationsverhalten beobachtet. Anstelle des Zwei-Elektronen-Schrittes werden hier zwei einzelne Ein-Elektronen-Schritte beobachtet. Für das bis(hydroxymethyl)-Hydrogenasemodell **88** betragen die einzelnen Oxidationspotentiale $0,53$ und $0,92 \text{ V}$, für das bis(methoxymethyl)-substituierte Modell **90** hingegen $0,73$ und $1,08 \text{ V}$. Die jeweiligen ersten Oxidationspotentiale ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$) sind in beiden Fällen zu kleineren Werten verschoben, wobei für den OH-Komplex **88** der Unterschied deutlicher ausfällt. Als Ursache wird die Stabilisierung des Monokations angesehen, dessen postulierte Struktur durch Vergleich mit anderen isolierten Modellkomplexen im Oxidationszustand $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}}$ in Abbildung 98 dargestellt ist.^[219,396-401] Die in dieser Abbildung gezeigte Struktur zeigt den „rotated state“ und weist somit eine starke Ähnlichkeit zu den oxidierten Zuständen der natürlich vorkommenden Hydrogenasen auf, wobei der Hydroxy- oder Methoxymethylsubstituent die Rolle des koordinierenden Lösungsmittels einnimmt (siehe auch Abschnitt 1.2.4). Im

Gegensatz zu diesen wird jedoch in den untersuchten Modellsystemen **88** und **90** keine Reversibilität des anodischen Prozesses (Oxidation) beobachtet. Aus der Lage der Potentiale geht hervor, dass die Hydroxygruppen einen stärker stabilisierenden Effekt (und damit eine Verringerung des Oxidationspotentials) als entsprechende Methoxygruppen haben.

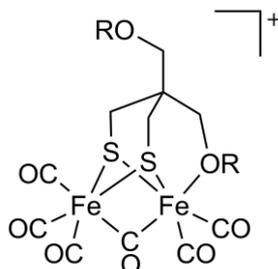


Abbildung 98: Postulierte Struktur der Monokationen der Hydrogenasemodelle **88** (R = H) und **90** (R = CH₃).

2.3.1.1.4 Weitere 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle

Im Rahmen dieser Arbeit konnten noch weitere pdt-basierte Hydrogenasemodelle untersucht werden, deren Daten ebenfalls in Tabelle 8 aufgelistet sind. Die Reduktionspotentiale der drei Hydrogenasemodelle **91**, **92** und **101**, welche in Acetonitril aufgenommen wurden, nehmen die für dieses Lösungsmittel typischen Werte im engen Potentialbereich von -1,53 bis -1,55 V an und decken sich somit mit den Ergebnissen der bisherigen Modellsysteme. Hinsichtlich der Oxidation zeigen die Substanzen **91** und **92** fast identische Werte wie der dimethylsubstituierte Komplex **13**, sodass der Einfluss des Dioxanringes als auch der Carbonsäureestergruppen als gering anzusehen ist. Jedoch bestätigt der einfach veresterte Komplex **101** den Trend, dass die Anwesenheit einer OH-Gruppe eine leichte Verschiebung des Oxidationspotentials in Richtung kleinere Werte verursacht.

Bei den Hydrogenasemodellen **93**, **95** und **102** konnten die cyclovoltammetrischen Messungen bedingt durch die schlechte Löslichkeit in Acetonitril nur in Dichlormethan durchgeführt werden. Komplex **93**, welcher zwei lange C₁₄-Alkylketten als Substituenten trägt, zeigt sehr ähnliche Werte für die Reduktions- und Oxidationspotentiale wie sein kurzkettiges Pendant **13**. Analog dazu verhält sich das Derivat **95**, welches zusätzlich zu den langen Alkylketten zwei Etherfunktionen an der gleichen Position wie sein methoxyhaltiges Pendant **90** besitzt. Das Reduktionspotential von **95** ist mit dem des Komplexes **93** zu vergleichen, jedoch kommt es durch die Anwesenheit der Etherfunktion zu einer leichten Verringerung des Oxidationspotentials. Diese fällt nicht so stark aus wie

bei dem Vergleich des entsprechenden dimethylsubstituierten Komplexes **13** mit dem bis(methoxymethyl)-substituierten Komplex **90**, zeigt jedoch die gleichen Tendenz.

Einen deutlichen Effekt scheinen jedoch die Esterfunktionen des Hydrogenasemodells **102** auf das Reduktionspotential zu haben. Es kommt zu einer Verschiebung des Potentials in positive Richtung um 90 mV auf -1,70 V im Vergleich zu den beiden anderen langkettig substituierten Komplexen **93** und **95**. Die Potentialerhöhung fällt damit wesentlich stärker aus als bei den vergleichbaren Modellsystemen **13** und **92** im Lösungsmittel Acetonitril.

2.3.1.2 Katalytische Wasserstoffentwicklung

2.3.1.2.1 Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle und pdt-Komplex

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Hydrogenasen und deren Modellsysteme ist die Reduktion von Protonen unter Freisetzung von Wasserstoff (Abschnitt 1.2.4). Diese Eigenschaft soll nun für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Hydrogenasemodelle genauer untersucht werden. Als Protonenquelle soll Essigsäure dienen, welche in den verwendeten Lösungsmitteln Acetonitril und Dichlormethan eine schwache Säure, welche nicht zu Protonierung monoanionischer Spezies in der Lage ist, darstellt.^[284]

In Abbildung 99 sind die Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes **3** sowie des monomethylsubstituierten Komplexes **87** bei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen dargestellt. Beide zeigen wie auch schon bei den kathodischen Reduktionen in Abhängigkeit der Scanrate ein gleiches Erscheinungsbild (siehe auch Abbildung 100). Es sind zwei Prozesse bei -1,9 und -2,2 V zu sehen, deren Stromstärke mit steigender Konzentration der Säure ansteigt. Letzteres ist charakteristisch für ein katalytisches Verhalten, bei dem Protonen unter Entstehung von elementarem Wasserstoff reduziert werden.^[254,266,267,282,285] Im Gegenzug zur steigenden Stromstärke des katalytischen Stromes kommt es zu einer Abnahme der Reversibilität schon bei geringen Säurekonzentrationen, welche an einer deutlichen Verringerung der Stromstärke des dem ersten Reduktionspeak dazugehörigen Reoxidationsereignisses zu sehen ist.^[279]

Für diese Katalyse wird ein EECC-Mechanismus diskutiert, wobei nach zweifacher elektrochemischer Reduktion und folgender zweifacher Protonierung Wasserstoff freigesetzt wird (Abschnitt 1.2.4.4).^[267,269] Jedoch wird dadurch nur einer der beiden katalytischen Peaks (-1,9 oder -2,2 V) erklärt, für das zweite Ereignis muss somit ein anderer Mechanismus gelten. Wie bereits in Abschnitt 1.2.4.4 erwähnt wurde, weist das Monoanion des pdt-Komplexes **3** nur eine geringe Lebensdauer auf, wodurch nach Folgereaktionen diverse Reaktionsprodukte gebildet werden. Auch diese können eine

katalytische Aktivität aufweisen und als Erklärung für weitere Peaks in den Cyclovoltammogrammen dieser oder ähnlicher Verbindungen dienen.^[184,265,266] Unterstützt wird dies dadurch, dass die Reversibilität des Reduktionsvorganges (erkennbar an der Höhe des dazugehörigen Reoxidationspeaks) deutlich mit steigender Säurekonzentration sinkt, was auf eine Protonierung der entstehenden anionischen Spezies hindeutet. Eine katalytische Aktivität der Monoanionen der Komplexe kann jedoch ausgeschlossen werden, da Essigsäure zu schwach für eine Protonierung dieser Spezies ist.^[284] Weiterhin ist ein leichter Anstieg der Stromstärke des ersten Reduktionsereignisses bei -1,66 V zu sehen, der aber die Folge der Überlagerung des sich bei negativerem Potential anschließenden katalytischen Ereignisses ist.

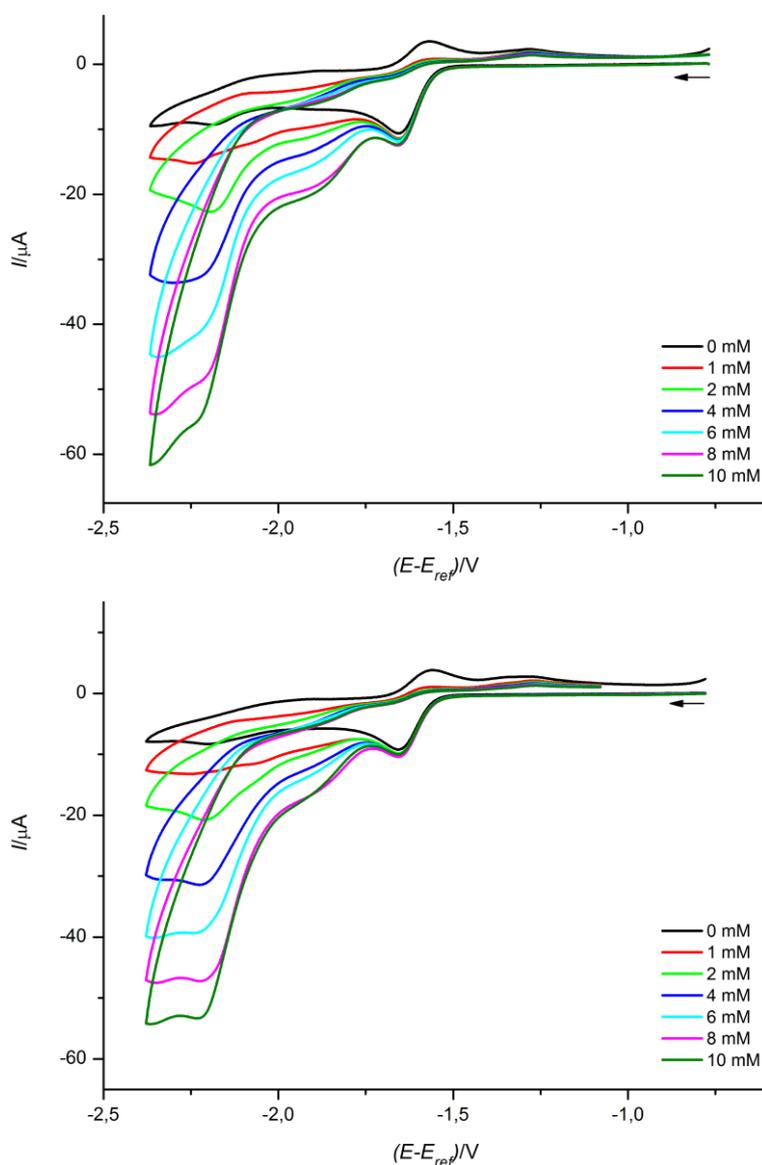


Abbildung 99: Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes **3** (oben) und des methylsubstituierten Komplexes **87** (unten) in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Durch Messung der Essigsäure ohne Zusatz der Komplexe kann sichergestellt werden, dass es sich bei den besprochenen Reduktionsereignissen um katalytische Ereignisse, nicht um die Reduktion der Essigsäure selbst handelt (Abbildung A1). Diese Reduktion liefert ab etwa -2 V einen Beitrag zum kathodischen Strom, dieser ist jedoch deutlich geringer als der, der durch den katalytischen Prozess generiert wird. Ein Maximum des Reduktionspeaks ist bei -2,5 V zu sehen, sodass es sich bei Reduktionen mit höherem Potential um Ereignisse handeln muss, welche durch die Anwesenheit des Hydrogenasemodells verursacht werden.

Beide Hydrogenasemodelle **3** und **87** zeigen somit ein recht komplexes katalytisches Verhalten, welches durch Überlagerung elektrochemischer Prozesse der Substanzen sowie deren anionischer Spezies und der Produkte, welche aus dem Monoanion hervorgehen, gekennzeichnet ist.

Beim dimethylsubstituierten Hydrogenasemodell **13** zeigt sich ein etwas anderes katalytisches Verhalten in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration im Vergleich zu den Komplexen **3** und **87** (Abbildung 100), jedoch sind auch einige Gemeinsamkeiten zu erkennen.

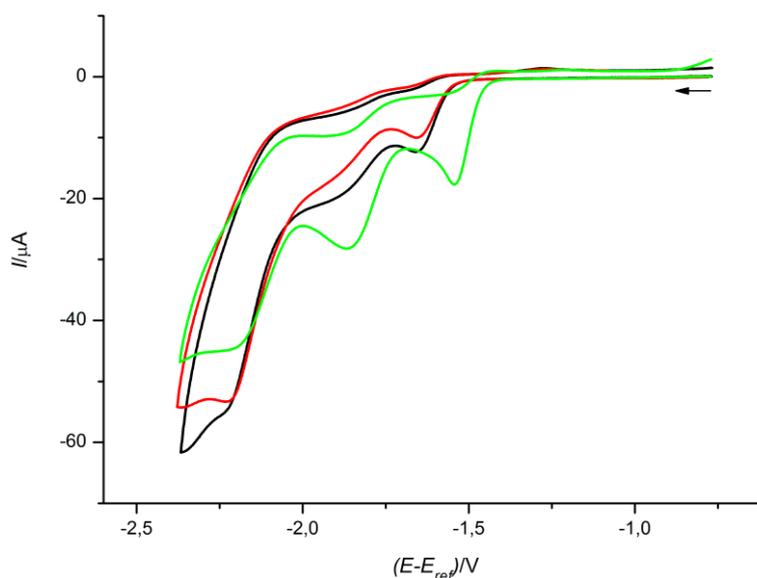


Abbildung 100: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **3** (schwarz), **87** (rot) und **13** (grün) bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Auch für das Hydrogenasemodell **13** werden zwei Reduktionsereignisse detektiert, deren Intensität mit höherer Säurekonzentration zunimmt und deren Maxima sich leicht in kathodische Richtung verschieben, was ebenfalls ein Beleg für die katalytischen Eigenschaften dieses Komplexes ist.^[282,285] Das erste katalytische Ereignis tritt etwa bei einem Potential von -1,87 V auf, was hinsichtlich der Hydrogenasemodelle **3** und **87** eine leichte Verringerung des Überpotentials bedeutet. Zudem zeigt Komplex **13** auch einen

deutlicheren Anstieg der Stromstärke mit zunehmender Konzentration der Essigsäure, was auf einen effektiveren Katalysemechanismus hindeutet (Abbildung 101).

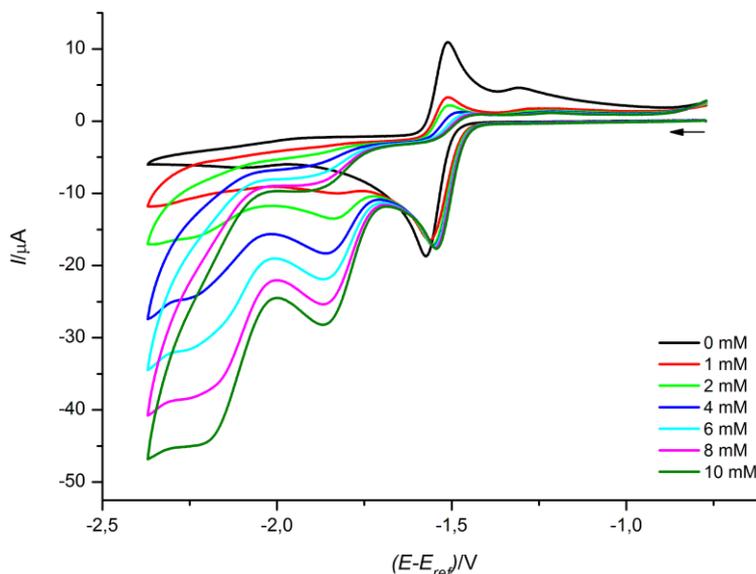


Abbildung 101: Cyclovoltammogramm des dimethylsubstituierten Komplexes **13** in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

Die zweite katalytische Reduktion findet bei einem Potential von -2,2 V statt, was mit denen der beiden anderen Hydrogenasemodelle **3** und **87** zusammenfällt. Im Gegensatz zum ersten Ereignis ist die dazugehörige katalytische Stromstärke unter identischen Messbedingungen etwas geringer ausgeprägt. Im Hinblick auf eine Wasserstoffentwicklung im größeren Maßstab besitzt die dimethylsubstituierte Verbindung **13** günstigere Eigenschaften, denn hier wird bei geringerem Reduktionspotential (und damit einer geringeren Überspannung) eine höhere katalytische Stromstärke gemessen.^[279] Wie auch schon bei den Hydrogenasemodellen **3** und **87** zu beobachten war, nimmt mit steigender Essigsäurekonzentration die Reversibilität des Zwei-Elektronen-Reduktionsschrittes ab, wenn auch etwas langsamer als bei den eben erwähnten Komplexen. Ursache dafür ist die Protonierung der dianionischen Spezies des Hydrogenasemodells **13**, welche die Konzentration an **13**²⁻ verringert (siehe auch Abbildung 102 und entsprechende Erklärung dazu). Gerade dieses Anion ist jedoch für den oxidativen Prozess notwendig. Aus mechanistischer Sicht verläuft die katalytische Wasserstoffgenerierung des Komplexes **13** über einen anderen Weg wie bei den Hydrogenasemodellen **3** und **87**. Aus den dazugehörigen Cyclovoltammogrammen (Abbildung 101 und 102) sowie durch den Vergleich mit dem gut untersuchten bdt-Komplex **34**, der den gleichen Mechanismus in Abwesenheit einer Protonenquelle zeigt, lassen sich jedoch einige Informationen zur Erarbeitung eines möglichen Mechanismus entnehmen.^[184,279]

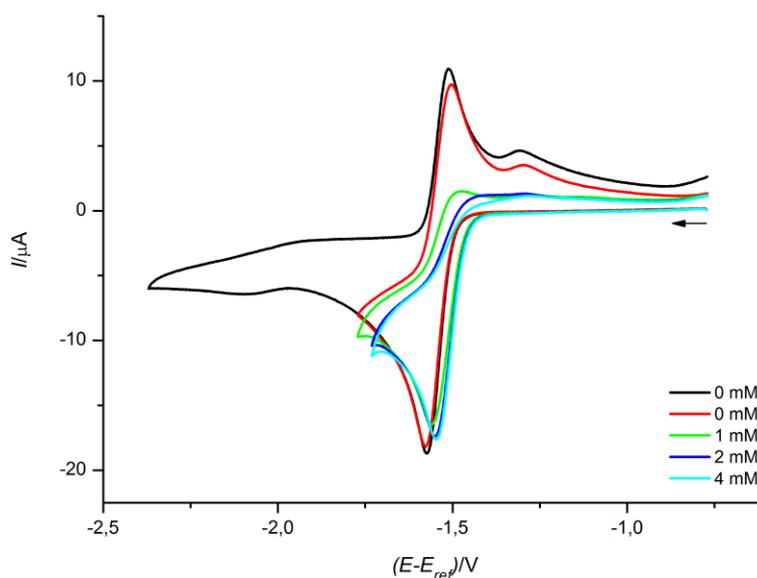


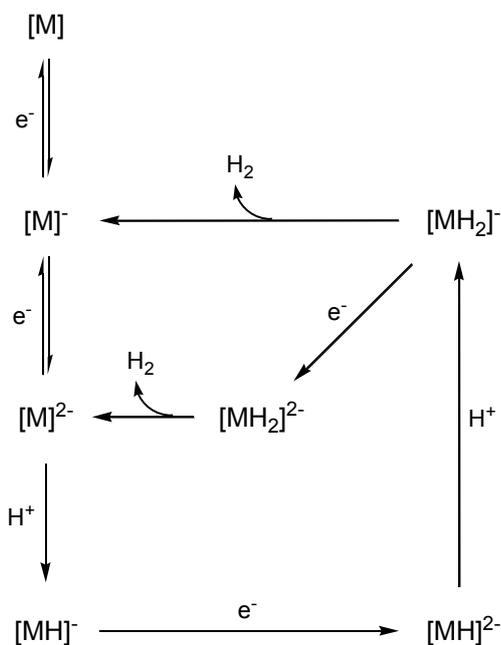
Abbildung 102: Cyclovoltammogramm des dimethylsubstituierten Komplexes **13** in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure sowie des Umkehrpunktes der Scanrichtung. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Nach erfolgter Zwei-Elektronen-Reduktion bei -1,57 V liegt das Dianion des Hydrogenasemodells **13** ($\mathbf{13}^{2-}$) vor. Unter dem Einfluss von Essigsäure wird dieses protoniert, was an dem Rückgang der Intensität des dazugehörigen Oxidationspeaks in Abbildung 102 deutlich zu erkennen ist (siehe auch Abbildung A2 und A3).^[279] Schon ab einer Säurekonzentration von 1 mM (entspricht einem Äquivalent im Bezug zum Komplex **13**) ist die Protonierung fast vollständig und der Oxidationspeak ist so gut wie nicht mehr vorhanden. Als Folge der Protonierung verschiebt sich der Reduktionspeak um etwa 25 mV in positive Richtung, was charakteristisch für eine elektrochemische Reaktion mit anschließender chemischer Reaktion ist.^[279,284] Eine weitere Protonierung kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da es einen Anstieg der Stromstärke dieses Reduktionspeak mit steigender Essigsäurekonzentration bedingen würde. Somit ist ein EECC-Mechanismus, welcher für die pdt-basierten Hydrogenasemodelle diskutiert wird, auszuschließen (Abschnitt 1.2.4.4).^[267,269] Stattdessen wird bis zu diesem Punkt ein Verhalten analog dem des bdt-Komplexes **34** gefunden.

Das an diesem Punkt des Cyclovoltammogramms vorliegende protonierte Anion $\mathbf{13H}^{\cdot-}$ wird dann beim nächsten auftretenden Peak bei -1,87 V erneut reduziert und gibt dann das protonierte Dianion $\mathbf{13H}^{2-}$ als Intermediat. Aufgrund des katalytischen Verhaltens, welches sich bei diesem Reduktionsereignis beobachten lässt, muss dann im Anschluss der Reduktion zum Dianion $\mathbf{13H}^{2-}$ dieses erneut mit einem Proton reagieren und unter Abspaltung von Wasserstoff in den Zustand des Monoanions $\mathbf{13}^{\cdot-}$ zurückkehren. Beim anliegenden Potential wird dieses jedoch sofort erneut reduziert und eröffnet somit den

nächsten katalytischen Zyklus. Das hier beschriebene Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit dem bdt-Komplex **34**, ist jedoch um etwa 200 mV in positive Richtung verschoben.^[184,279] Als Ursache für die veränderten Potentiale kann die unterschiedliche Elektronendichte (und damit Basizität) der Eisenzentren angesehen werden. Im Falle des dimethylsubstituierten pdt-Derivates **13** fehlt der elektronen-delocalisierende Effekt des Phenylringes, sodass eine höhere Elektronendichte vorliegt. Eine Protonierung, welche einen Einfluss auf die Lage der Reduktionsereignisse hat, kann somit mit höherer Effektivität stattfinden.^[279,280]

In den Cyclovoltammogrammen des Hydrogenasemodells **13** ist noch ein weiteres Ereignis bei -2,2 V zu erkennen, welches katalytische Eigenschaften besitzt. Dieser Prozess wird der Reduktion des zweifach protonierten Intermediates $\mathbf{13H_2^-}$ zugesprochen, welcher noch weiter im negativen Potentialbereich stattfindet.^[266,402,403] Nach erfolgter Wasserstoffabspaltung entsteht dann das Dianion $\mathbf{13^{2-}}$, welches dann für den nächsten Katalysezyklus zur Verfügung steht. Entsprechende Mechanismen zur Reduktion zweifach protonierter Spezies sind schon in der Literatur diskutiert wurden.^[266,402,403] Auch hier kann die unterschiedliche Elektronendichte der beiden Hydrogenasemodelle **13** und **34** als Erklärung für zusätzliche Mechanismen herangezogen werden, welche Intermediate unterschiedlich stark stabilisiert oder destabilisiert.



Schema 33: Postulierte Katalysemechanismen der disubstituierten Modellkomplexe (M) in Anwesenheit von Essigsäure.

Für den in Schema 33 dargestellten allgemeinen Mechanismus ist der neutrale Komplex **13** nur der Präkatalysator, welcher nach Reduktion die katalytisch aktive monoanionische Spezies **13⁻** liefert.

Während der katalytischen Protonenreduktion sind sowohl gleichzeitig ablaufende Schritte (zum Beispiel Protonierung und Wasserstoffabspaltung) oder auch eine Aneinanderreihung von Einzelschritten ist möglich. Die dazu notwendigen Informationen sind in dieser Form den Cyclovoltammogrammen nicht zu entnehmen. Ebenso bleibt im Unklaren, ob nach erfolgter Protonierung ein verbrückendes oder terminales Hydrid^b ausgebildet wird.^[268,279,403]

2.3.1.2.2 Hydroxy- und methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle

Für die Lage der Reduktionspeaks konnte in Abschnitt 2.3.1.1 gezeigt werden, dass der Einfluss der Substituenten am 1,3-Dithiolato-Linker zwar vorhanden, aber nur gering ausgeprägt ist. Im Falle der katalytischen Wasserstoffentwicklung ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Je nach Substituent zeigt sich unter gleichen Messbedingungen ein deutlich anderes Aussehen der Cyclovoltammogramme, welche in Abbildung 103 exemplarisch für das dimethylsubstituierte (**13**), das bis(hydroxy)methyl-substituierte (**88**) sowie das bis(methoxymethyl)-substituierte Hydrogenasemodell **90** dargestellt sind.

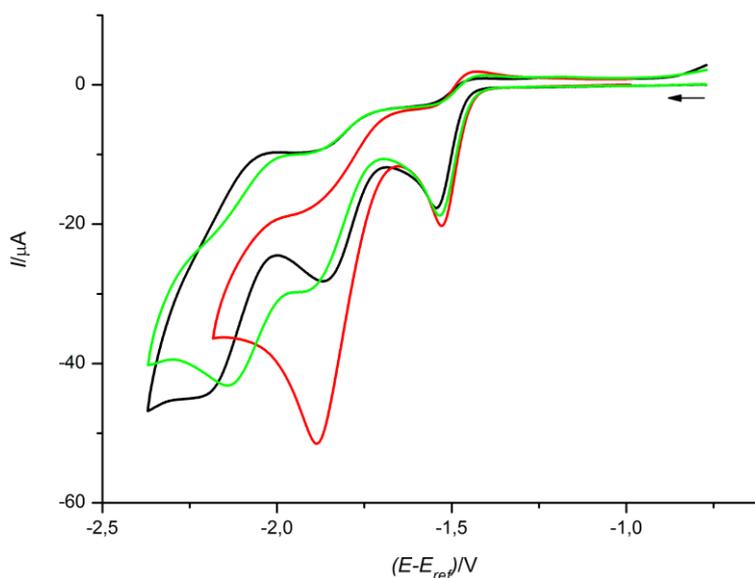


Abbildung 103: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **13** (schwarz), **88** (rot) und **90** (grün) bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

^b Bei der Protonierung nimmt das Proton formal zwei Elektronen auf und wird als Hydrid betrachtet.

Für die beiden Komplexe **13** und **90** zeigen sich deutliche Ähnlichkeiten in den Cyclovoltammogrammen. Beide weisen zwei katalytische Reduktionsereignisse auf, welche hinsichtlich Lage und Intensität vergleichbare Werte zeigen. Es ist jedoch eine leichte Verschiebung der Potentiale zu beobachten, wodurch die Trennung der beiden einzelnen katalytischen Ereignisse für das Hydrogenasemodell **90** weniger stark ausfällt. Für dieses nehmen die Potentiale Werte von -1,91 und -2,14 V an, wohingegen beim dimethylsubstituierten Komplex **13** eine ausgeprägtere Trennung der Katalyseereignisse bei -1,87 und -2,21 V detektiert wird. Bei Essigsäurekonzentrationen von über 10 mM erreicht beim Hydrogenasemodell **90** der erste katalytische Peak einen Maximalwert der Stromstärke bei etwa 33 μA (Abbildung A2 und A3), welcher beim dimethylsubstituierten Derivat **13** im untersuchten Konzentrationsbereich der Essigsäure nicht gefunden werden kann. In diesem Katalysezyklus gibt es somit (im Bezug auf die Zeitskala der Cyclovoltammetrie) einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Ein Vergleich mit den gut untersuchten Komplexen **3** und **34** legt nahe, dass es sich dabei um die Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus $\mathbf{90H_2^-}$ handeln könnte.^[284,402,403]

Das bis(hydroxymethyl)-substituierte Hydrogenasemodell **88** zeigt ein abweichendes Verhalten im Vergleich mit den Substanzen **13** und **90**. Bis zu einer Säurekonzentration von 10 mM ist nur ein Peak mit katalytischen Eigenschaften bei -1,88 V zu sehen, welcher von der Lage den ersten katalytischen Ereignissen der Komplexe **13** und **90** entspricht. Hinsichtlich der katalytischen Stromstärke werden hier jedoch deutlich höhere Werte detektiert, was auf eine gesteigerte katalytische Effizienz dieses Prozesses schließen lässt. Ähnlich wie beim bis(methoxymethyl)-substituierten Hydrogenasemodell **90** wird bei einer Säurekonzentration ab etwa 15 mM eine maximale katalytische Stromstärke von 53 μA gemessen, welche im Vergleich zu diesem deutlich höher ist (Abbildung A2 und A3).

Dieser Effekt ist der Anwesenheit freier OH-Gruppen zu schulden, welche in der Lage sind, durch die Wasserstoffbrückenbindungen die anionischen Spezies zu stabilisieren (siehe Abschnitt 1.2.4.3.4). Weiterhin können die Hydroxygruppen auch als Protonenshuttle dienen, was als weitere mögliche Erklärung für die gesteigerte katalytische Effizienz dienen kann.^[230-236,268]

Einfluss des Lösungsmittels

In früheren Kapiteln dieser Arbeit zeigte sich, dass elektrochemische Mechanismen auch durch die unterschiedliche Koordinationsfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels teils erheblich (oxidative Prozesse) beeinflusst werden können. Aus diesem Grund sollen die

drei Hydrogenasemodelle **13**, **88** und **90**, welche jeweils Methyl-, Hydroxymethyl- und Methoxymethylsubstituenten tragen, im nicht-koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan hinsichtlich ihrer elektrokatalytischen Eigenschaften hin untersucht werden. Auch in diesem Lösungsmittel werden Peaks detektiert, welche mit steigender Essigsäurekonzentration an Intensität zunehmen und somit den Anforderungen der Katalyse entsprechen (Abbildung A4). In Abbildung 104 sind die Cyclovoltammogramme der drei Hydrogenasemodelle **13**, **88** und **90**, welche unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden, dargestellt. Im Allgemeinen werden für die reduktiven und katalytischen Prozesse negativere Potentiale beobachtet als in Acetonitril, was der schlechten Koordinations-eigenschaften und der damit verbundenen fehlenden Stabilisierung ionischer Produkte geschuldet ist.^[268,282] Auch unter diesen Bedingungen werden analog zu den Cyclovoltammogrammen in Anwesenheit von Essigsäure für den hydroxymethylsubstituierten Komplex **88** die höchsten Werte für die Reduktion ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) sowie der daraus resultierenden katalytischen Prozesse erhalten. Im untersuchten Potentialbereich trägt die Reduktion der Essigsäure ohne Katalysator zu einem Teil der Untergrundstromstärke bei, jedoch wird dadurch kein detektierbarer Peak erzeugt (Abbildung A1). Sämtliche beobachtete Reduktionsereignisse sind somit auf die katalytische Aktivität der Hydrogenasemodelle zurückzuführen.

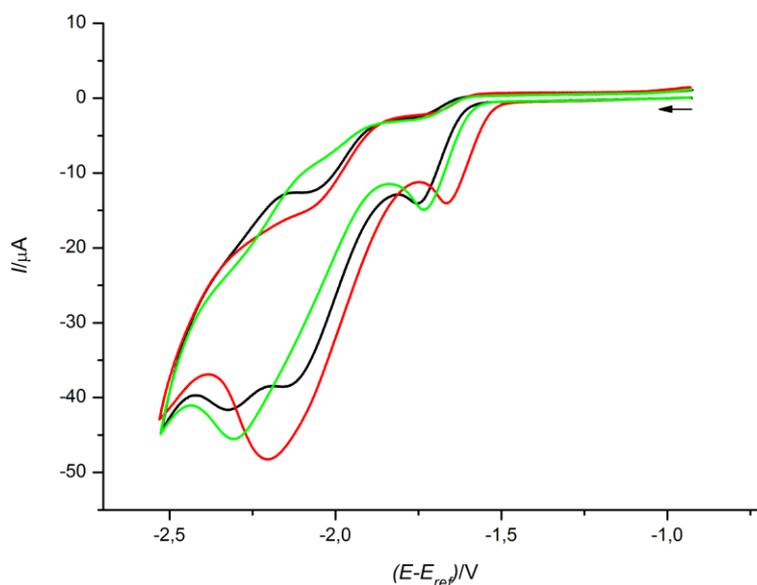


Abbildung 104: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **13** (schwarz), **88** (rot) und **90** (grün) bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM. Lösungsmittel Dichlormethan, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Im Allgemeinen bestätigen sich die Tendenzen, welche sich in Acetonitril gezeigt haben, auch im Lösungsmittel Dichlormethan. Für den dimethylsubstituierten Komplex **13** werden

zwei deutlich separierte katalytische Ereignisse bei -2,14 und -2,32 V mit vergleichbarer Intensität der dazugehörigen Stromstärken beobachtet (Abbildung 104, Abbildung A4). Wie auch schon in Acetonitril zeigt das Hydrogenasemodell **90** im Vergleich zu Komplex **13** eine geringer ausgeprägte Separierung der einzelnen katalytischen Ereignisse sowie eine höhere Intensität des zweiten Peaks im Vergleich zum Ersten. Beim Wechsel des Lösungsmittels hin zum Dichlormethan treten beide Effekte noch verstärkt auf. Als Folge dessen wird ein Cyclovoltammogramm beobachtet, in welchem der zweite katalytische Prozess bei -2,31 V dominiert. Der erste katalytische Prozess verursacht durch seine geringe Intensität sowie des ähnlicheren Potentials lediglich eine Schulter des zweiten Prozesses, was bei geringeren Säurekonzentrationen noch deutlicher wird (Abbildung A4).

Im Gegensatz dazu wird beim bis(hydroxymethyl)-substituierten Hydrogenasemodell ein Verhalten beobachtet, bei dem das erste katalytische Ereignis bei etwa -2,2 V eine deutlich höhere Intensität besitzt als das zweite. Erst bei einer Säurekonzentration von etwa 8 bis 10 mM deutet sich ein zweites katalytisches Ereignis an, welches sich in einer Verbreiterung des Peaks ausdrückt (Abbildung A4). Somit ist auch hier von einer geringen Potentialdifferenz der beiden katalytischen Prozesse auszugehen. Mit steigender Säurekonzentration (etwa 15 mM) erreicht auch der erste katalytische Peak ein Maximum, was in guter Übereinstimmung zu den Beobachtungen in Acetonitril steht. Unter den drei betrachteten Hydrogenasemodellen besitzt somit der hydroxymethylsubstituierte Komplex **88** die günstigsten Eigenschaften, denn dieser erlaubt eine katalytische Wasserstoffentwicklung bei vergleichsweise geringem Überpotential und einer hohen Effizienz.

2.3.1.2.3 Weitere 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle

Im Verlauf dieser Arbeit konnten noch weitere pdt-basierte Hydrogenasemodelle bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften in Anwesenheit von Essigsäure untersucht werden. Die drei Hydrogenasemodelle **91**, **92** und **101** wurden in Acetonitril untersucht und zeigen ähnliche Eigenschaften wie die bisher untersuchten Modellsysteme. Bei den Komplexen **91** und **92**, welche als Substituenten einen Dioxanring beziehungsweise zwei Carbonsäureethylesterfunktionen tragen, sind die Eigenschaften dem des dimethylsubstituierten Hydrogenasemodells **13** recht ähnlich, jedoch werden für alle katalytischen Ereignisse etwas geringere Stromstärken detektiert und die einzelnen Katalysepeaks weisen einen geringeren Potentialunterschied als in **13** auf (Tabelle 9). Das Hydrogenasemodell **101**

zeigt im Wesentlichen auch die gleichen Eigenschaften wie die bisher besprochenen Modelle, jedoch verursacht auch hier die Anwesenheit der freien OH-Gruppe eine höhere Effizienz und somit eine höhere Stromstärke des ersten Katalyseereignisses.

Tabelle 9: Katalytische Kenndaten der schwefelhaltigen Komplexe bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM in Acetonitril. Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

Komplex	R	R'	E _{kat,1} [V] / I _{kat,1} [μA]	E _{kat,2} [V] / I _{kat,2} [μA]
3	H	H	-1,92 / 20	-2,24 / 55
87	CH ₃	H	-1,91 / 17	-2,23 / 53
13	CH ₃	CH ₃	-1,87 / 28 -2,14 / 39 ^a	-2,21 / 45 -2,32 / 42 ^a
27	CH ₂ OH	CH ₃	-1,85 / 57	-2,16 / 64
88	CH ₂ OH	CH ₂ OH	-1,88 / 50 -2,21 / 48 ^a	-2,17 / 57 ^b --- / --- ^{a,c}
89	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	-1,91 / 39	-2,09 / 38
90	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	-1,91 / 30 --- / --- ^{a,c}	-2,14 / 43 -2,31 / 46 ^a
91	½ C ₅ H ₁₀ O ₂	½ C ₅ H ₁₀ O ₂	-1,89 / 27	-2,12 / 40
92	C(O)OC ₂ H ₅	C(O)OC ₂ H ₅	-1,88 / 25	-2,10 / 37
101	CH ₂ OC(O)CH ₃	CH ₂ OH	-1,92 / 31	-2,12 / 36
93	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₄ H ₂₉	--- / --- ^{a,c}	-2,36 / 37
95	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉	--- / --- ^{a,c}	-2,34 / 40
102	CH ₂ OC(O)C ₁₅ H ₃₁	CH ₂ OC(O)C ₁₅ H ₃₁	-2,18 / 14 ^{a,d}	--- / --- ^{a,d}

^a Lösungsmittel Dichlormethan, ^b 16 mM Essigsäure, ^c katalytischer Peak deutet sich nur als Schulter eines anderen an, ^d Konzentration an Komplex 0,5 mM, Konzentration an Essigsäure 5 mM

Bedingt durch ihre Löslichkeit konnten die Hydrogenasemodelle **93**, **95** und **102** nur in Dichlormethan untersucht werden, wobei für die Hydrogenasemodelle **93** und **95** in etwa die gleichen katalytischen Eigenschaften wie für den bis(methoxymethyl)-substituierten Komplex **90** im gleichen Lösungsmittel ermittelt wurden (Tabelle 9). Jedoch sind die gemessenen Stromstärken etwas geringer, was vermutlich auf die wesentlich höhere Molmasse und des daraus resultierenden geringeren Diffusionsvermögens zurückzuführen

ist. Weiterhin wird für das carbonsäureesterhaltige Hydrogenasemodell **102** nur ein katalytisches Reduktionsereignis bei -2,18 V detektiert, welches hinsichtlich des Potentials mit den ersten katalytischen Peaks der anderen Modellkomplexe in Dichlormethan übereinstimmt.

Die in Tabelle 9 dargestellten katalytischen Kenndaten verdeutlichen noch einmal einige Einflussfaktoren, welche für die pdt-basierten Hydrogenasemodelle gefunden wurden.

Hinsichtlich des Lösungsmittels wird für Dichlormethan eine Verschiebung der Potentiale in negative Richtung im Vergleich zu Acetonitril beobachtet, welche etwa 200 bis 300 mV beträgt. Weiterhin wird durch die Anwesenheit freier Hydroxygruppen der katalytische Mechanismus stark beeinflusst. So wird eine deutlich gesteigerte Effizienz des ersten katalytischen Ereignisses erreicht, was sich in einer höheren maximalen Stromstärke ausdrückt (Tabelle 9 und 10). Somit wird bei einem höheren Potential eine höhere Stromstärke erreicht, was für eventuelle technische Anwendung vorteilhaft ist.

Im Gegensatz dazu wird jedoch mit steigendem sterischen Anspruch der Substituenten die katalytische Effizienz des ersten Katalysepeaks verringert, was sich ebenfalls in Tabelle 10 ablesen lässt. Gleichzeitig führt dies zu einer leichten Verschiebung des Potentials dieses katalytischen Ereignisses in negative Richtung (Tabelle 9). Weiterhin nimmt der Potentialunterschied der einzelnen katalytischen Ereignisse bei den disubstituierten Hydrogenasemodellen mit höherem Raumbedarf der Substituenten ab, da es auch zu einer leichten Verschiebung des zweiten Katalysepeaks in positive Richtung kommt.

Der Einfluss des sterischen Anspruchs der Substituenten geht so weit, dass das erste katalytische Ereignis unter bestimmten Messbedingungen nicht mehr separat detektiert werden kann, sondern lediglich als Schulter des zweiten Katalysepeaks auftritt

Tabelle 10: Maximale katalytische Stromstärke des ersten Katalysepeaks ausgewählter Hydrogenasemodelle. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von [Bu₄N][BF₄] 0,1 M.

Komplex	R	R'	I _{kat, max} [μA]
27	CH ₂ OH	CH ₃	> 70
88	CH ₂ OH	CH ₂ OH	52
89	CH ₂ OH	CH ₂ OCH ₃	42
101	CH ₂ OH	CH ₂ OC(O)CH ₃	32

2.3.2 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle

2.3.2.1 Elektrochemische Betrachtungen in Abwesenheit eines Protonendonors

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt dargestellt wurde zeigen die schwefelhaltigen Hydrogenasemodelle eine reichhaltige Elektrochemie, welche durch die Art der Substituenten am Dithiolato-Linker beeinflusst werden kann. Auf dieser Grundlage soll nun untersucht werden, welche Auswirkungen das Selen anstelle des Schwefels in den Hydrogenasemodellen hat und wie die Substituenten die elektrochemischen Prozesse sowie das katalytische Verhalten beeinflussen.

Obwohl die Zahl der selenhaltigen Hydrogenasemodelle in der Literatur recht übersichtlich im Vergleich zu den schwefelhaltigen Komplexen ist, deuten einige vergleichende Studien auf ein ähnliches elektrochemisches Verhalten hin. So wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen festgestellt, dass die Cyclovoltammogramme von analogen schwefel- und selenhaltigen Modellkomplexen (unter anderem der pdt-Komplex **3** und der pds-Komplex **30**) gleiche Charakteristika zeigen, jedoch wird bei den selenhaltigen Komplexen eine leichte positive Verschiebung der Reduktionspotentiale beobachtet.^[246,252-255,259]

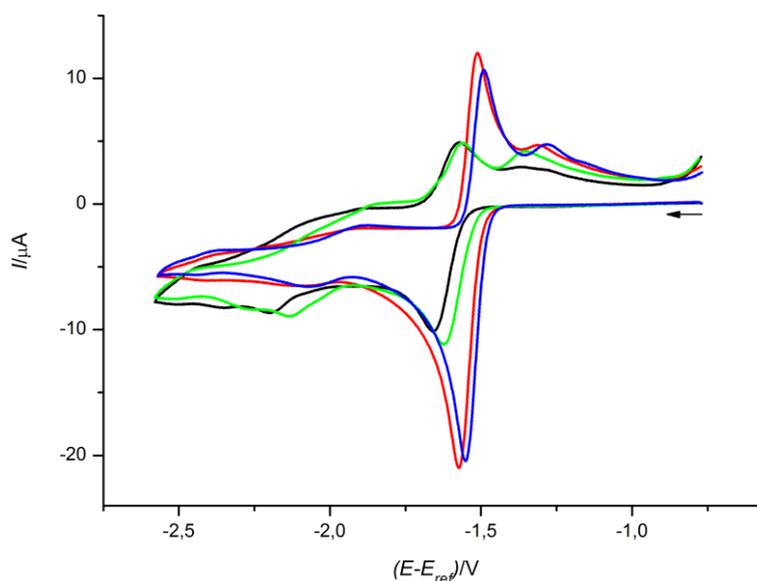


Abbildung 105: Cyclovoltammogramme der methylysubstituierten schwefelhaltigen Hydrogenasemodelle **87** (schwarz) und **13** (rot) sowie ihrer selenhaltigen Pendanten **105** (grün) und **106** (blau). Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

In Abbildung 105 sind die Cyclovoltammogramme der mono- und dimethylysubstituierten schwefel- und selenhaltigen Hydrogenasemodelle **87**, **13**, **105** und **106** dargestellt und bestätigen das in der Literatur beschriebene Verhalten.^[246,252-255,259] Unabhängig vom Chalkogen zeigen die Cyclovoltammogramme bei gleicher Substitution einen sehr

ähnlichen Verlauf, wobei für die monosubstituierten Komplexe **87** und **105** eine Verschiebung des Potentials um 40 mV und bei den disubstituierten Modellsystemen **13** und **106** um 20 mV in positive Richtung bei den selenhaltigen Pendants beobachtet wird (Tabelle 11). Ebenfalls unbeeinflusst von der Art des Chalkogens bleibt der Mechanismus der ersten Reduktion, welcher von einem Ein-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{e}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$) in Falle der monosubstituierten Modelle hin zu einem Zwei-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{e}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$) bei den disubstituierten Modellen wechselt (Abbildung A5 und A6). Dies deutet auch auf analoge strukturelle Änderungen während des Reduktionsprozesses hin, wie sie auch in den schwefelhaltigen [FeFe]-Hydrogenasemodellen vermutet werden (Abschnitt 2.3.1.1.2). Für die monomethylsubstituierten Komplexe **87** und **105** wird die Verschiebung der Potentiale auch beim zweiten Reduktionsereignis ($\text{Fe}^{\text{0}}\text{e}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$) beobachtet. Bei einer Scanrate von 10 V/s beträgt das Potential im schwefelhaltigen Modell -2,20 V, im selenhaltigen Komplex dagegen -2,16 V (Abbildung 92, Abbildung A5). Weiterhin treten bei kleinen Scanraten im selenhaltigen Fall die Oxidationen der anionischen Spezies und deren Folgeprodukte etwas deutlicher hervor, was in einer stärkeren Strukturierung des Oxidationspeaks um -1,6 bis -1,3 V zu sehen ist (Abbildung 105)

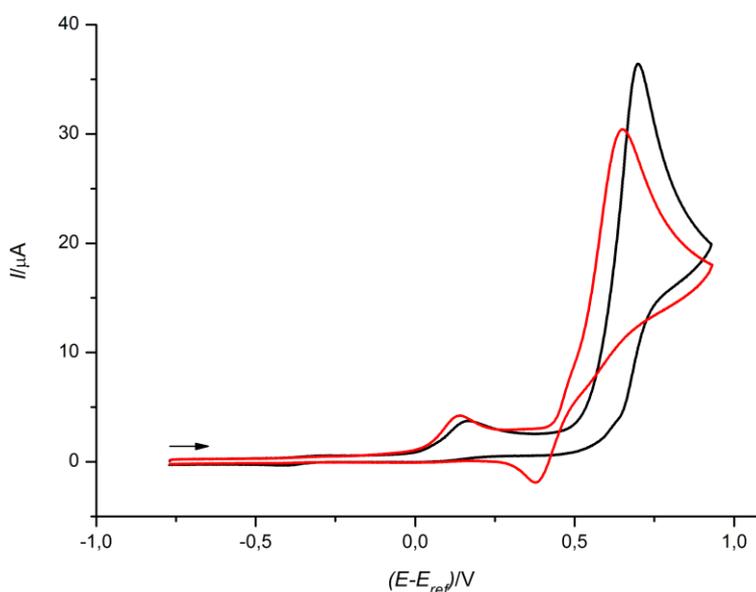


Abbildung 106: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **13** (schwarz) und **106** (rot) im Bereich der Oxidation. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Während bei den Reduktionspotentialen der selenhaltigen Hydrogenasemodelle eine leichte Verschiebung hin zu positiveren Werten zu verzeichnen war, tritt bei den Oxidationspotentialen ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{e}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) der gegenläufige Effekt ein: alle gemessenen Potentiale sind etwas in negative Richtung verschoben. Im Falle der dimethylsubstituierten

Verbindungen **13** und **106** betragen diese 0,70 V im schwefelhaltigen Komplex und 0,65 V für den selenhaltigen Komplex, was mit einer Differenz von 50 mV etwas mehr ist als bei den dazugehörigen Reduktionspotentialen (Abbildung 106).

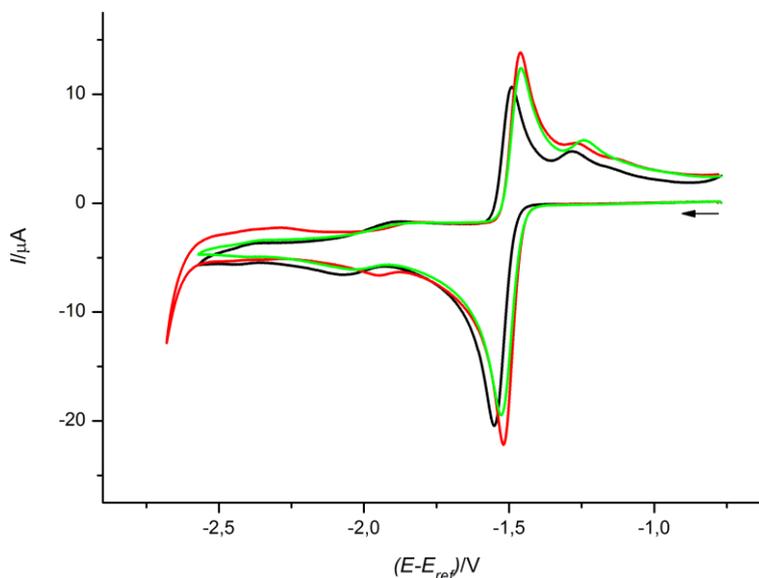


Abbildung 107: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **106** (schwarz), **108** (rot) und **110** (grün). Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Tabelle 11: Elektrochemische Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) und der Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) der selenhaltigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SeCH}_2)_2\text{CRR}']$ in Acetonitril. Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Komplex	R	R'	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
105	CH ₃	H	-1,62	0,67
106	CH ₃	CH ₃	-1,55	0,65
107	CH ₂ OH	CH ₃	-1,54	0,59
108	CH ₂ OH	CH ₂ OH	-1,52	0,60
109	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	-1,52	0,54
110	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	-1,53	0,58
111	$\frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	-1,51	0,65

^a nur erster Reduktionspeak ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}}$),

Auch die selenhaltigen Komplexe zeigen einen Einfluss auf die Reduktionspotentiale durch die Art der Substituenten. In Abbildung 107 sind die Cyclovoltammogramme des

dimethylsubstituierten (**106**), des bis(hydroxymethyl)-substituierten (**108**) und des bis(methoxymethyl)-substituierten Hydrogenasemodelles (**110**) unter gleichen Messbedingungen dargestellt (siehe auch Abbildung A6). Analog zu den schwefelhaltigen Pendants wird bei der Anwesenheit der Hydroxygruppen die höchste Verschiebung um 30 mV gemessen, welche etwas geringer als bei diesen (40 mV) ausfällt (Tabelle 11). Der Effekt der Methoxymethylsubstituenten liegt in beiden Fällen zwischen den Methyl- und Hydroxymethylsubstituenten, wodurch auch das jeweilige Reduktionspotential einen Wert zwischen den beiden Extremfällen annimmt (Tabelle 11).

Hinsichtlich der Oxidationspotentiale ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) ergeben sich auch große Ähnlichkeiten zu den jeweiligen schwefelhaltigen Pendants. Sowohl die Anwesenheit von Hydroxy- als auch Methoxygruppen führt zu einer Verringerung des Potentials um bis zu 110 mV (Tabelle 11).

2.3.2.2 Katalytische Wasserstoffentwicklung

Obwohl für die reduktiven und oxidativen Eigenschaften viele Gemeinsamkeiten zwischen schwefel- und selenhaltigen Hydrogenasemodellen bestehen, verursacht das schwerere Chalkogen Selen im katalytischen Prozess unter Nutzung von Essigsäure teils erhebliche Unterschiede. Mögliche Ursachen sind dabei die veränderte Elektronendichte (und damit der Basizität) der selenhaltigen Spezies, welche zu einem anderen Protonierungsverhalten und zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung diverser Zwischenstufen im Katalysezyklus beiträgt.

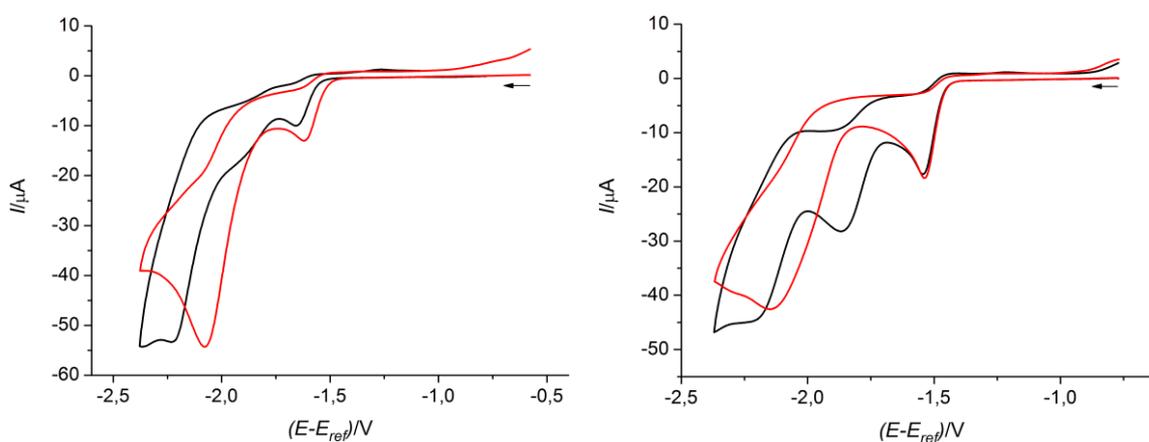


Abbildung 108: Links: Cyclovoltammogramme der monomethylsubstituierten Hydrogenasemodelle **87** (schwarz) und **105** (rot). Rechts: Cyclovoltammogramme der dimethylsubstituierten Hydrogenasemodelle **13** (schwarz) und **106** (rot). Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M, Konzentration der Essigsäure 10 mM.

Im Falle der monomethylsubstituierten Komplexe **87** und **105** werden für das schwefelhaltige Derivat **87** ein intensitätsschwaches Ereignis bei -1,91 V und ein weiteres deutlich intensitätsstärkeres Ereignis bei -2,23 V beobachtet (Abbildung 108 links). Für den selenhaltigen Komplex **105** wird dagegen nur ein katalytisches Ereignis bei -2,08 V beobachtet, welches ebenfalls durch eine hohe katalytische Stromstärke wie das zweite Ereignis im schwefelhaltigen Pendant gekennzeichnet ist, jedoch um 150 mV positiver liegt. Insgesamt betrachtet zeigt beim Vergleich dieser beiden Komplexe das Selenderivat die günstigeren Eigenschaften, denn hier liegt die hohe katalytische Stromstärke schon bei einem weniger negativen Potential an (Abbildung 108 links).

Auf der rechten Seite in Abbildung 108 sind die Cyclovoltammogramme der dimethylsubstituierten Hydrogenasemodelle **13** und **106** unter identischen Bedingungen dargestellt. Da auch schon für die Reduktion ein anderer Mechanismus als bei den monomethylsubstituierten Hydrogenasemodellen **87** und **105** gefunden wurde ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$ anstelle von $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$, siehe auch Abschnitt 2.3.2.1), ist auch hier von einem Mechanismuswechsel der Katalyse auszugehen, wie er bei den schwefelhaltigen Derivaten stattfindet. Unter diesen Voraussetzungen sollten somit die beiden Hydrogenasemodelle **13** und **106** einen ähnlichen Mechanismus zeigen, jedoch werden deutliche Verschiebungen der Potentiale sowie ihrer Intensitäten der einzelnen katalytischen Ereignisse festgestellt (Abbildung A7). Das erste katalytische Ereignis, welches beim schwefelhaltigen Derivat **13** bei -1,87 V zu sehen ist, verschiebt sich im selenhaltigen Pendant **106** deutlich in negative Richtung und ist durch seine geringe katalytische Stromstärke nur als Schulter des zweiten Katalysepeaks zu sehen. Dieser zweite Katalysepeak bei -2,15 V ist jedoch im Vergleich zum schwefelhaltigen Derivat **13** um 60 mV in positive Richtung verschoben.

Aus mechanistischer Sicht wird auch hier angenommen, dass dieser identisch zu den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen ist (Schema 33). Jedoch kommt es durch die Veränderung der Elektronendichte zu einer Verschiebung der Potentiale und zu einer unterschiedlichen Effizienz der möglichen Katalysekreisläufe.

Der Einfluss der Substituenten auf die katalytischen Eigenschaften ist, anders als bei den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen, nur gering ausgeprägt. In Abbildung 109 sind beispielhaft die Cyclovoltammogramme des dimethylsubstituierten (**106**), des bis(hydroxymethyl)-substituierten (**108**) und des bis(methoxymethyl)-substituierten Komplexes (**110**) unter identischen Messbedingungen dargestellt. Es werden keine großen Unterschiede im katalytischen Verhalten gegenüber Essigsäure festgestellt, somit ist der Einfluss der Substituenten als gering einzustufen.

Für die schwefelhaltigen Modellsysteme wurde beobachtet, dass es durch freie Hydroxygruppen und gleichzeitig geringen sterischen Einfluss der Substituenten zu einem starken Anstieg der Stromstärke des ersten katalytischen Ereignisses kommt. Dieser Effekt deutet sich hier nur an und macht sich lediglich in einem leichten Anwachsen der Schulter im Potentialbereich um -1,85 V bemerkbar (Abbildung 109). Als mögliche Ursache für dieses Verhalten kann die höhere Basizität der selenhaltigen Spezies im Vergleich zu den schwefelhaltigen Pendants angesehen werden, welche zu einem unterschiedlichen Protonierungsverhalten führt. Gleichzeitig ist bei den selenhaltigen Modellsystemen (und somit auch deren anionische Spezies) die Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung des Systems deutlich geringer. Somit ist zu schlussfolgern, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung mit einem geringen sterischen Anspruch der Substituenten essentiell für eine hohe katalytische Aktivität bei geringem Überpotential sind (siehe auch Abschnitt 1.2.4.3.4).

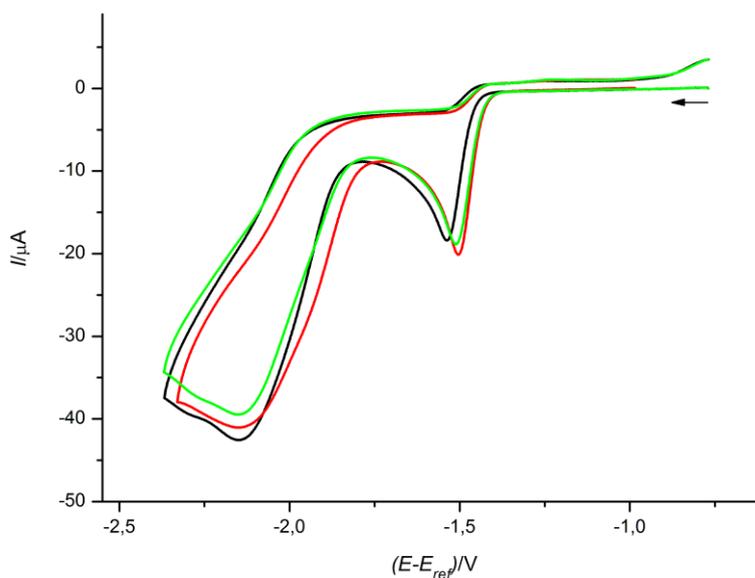


Abbildung 109: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **106** (schwarz), **108** (rot) und **110** (grün) bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Tabelle 12 zeigt die wichtigsten katalytischen Kenndaten der untersuchten selenhaltigen Hydrogenasemodelle, wobei die nahezu identischen Eigenschaften aller disubstituierten Komplexe ersichtlich werden. Weiterhin deutet sich der Trend an, dass mit steigendem sterischen Einfluss der Substituenten auch eine leichte Verringerung des Katalysestroms einhergeht.

Tabelle 12: Katalytische Kenndaten der selenhaltigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SeCH}_2)_2\text{CRR}']$ bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM in Acetonitril. Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Komplex	R	R'	E_{kat} [V]	I_{kat} [μA]
105	CH ₃	H	-2,08	54
106	CH ₃	CH ₃	-2,15	43
107	CH ₂ OH	CH ₃	-2,14	39
108	CH ₂ OH	CH ₂ OH	-2,14	41
109	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	-2,14	38
110	CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	-2,15	39
111	$\frac{1}{2}$ C ₅ H ₁₀ O ₂	$\frac{1}{2}$ C ₅ H ₁₀ O ₂	-2,14	35

2.3.3 Elektrochemische und katalytische Eigenschaften weiterer Hydrogenasemodelle

Im Rahmen dieser Arbeit konnten noch einige weitere Modellkomplexe bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht werden, welche nicht zu den 1,3-Dithiolato oder 1,3-Diselenolato-Verbindungen zuzuordnen sind.

Auf die katalytischen Eigenschaften des bdt-Komplexes **34** soll hier nicht näher eingegangen werden, da dieser schon ausgiebig in der Literatur beschrieben wurde und in der vorliegenden Arbeit lediglich als Referenzsubstanz genutzt wurde (Abschnitt 1.2.4.4).^[184,186,268,279-282] Weiterhin wurden die Reduktionspotentiale und -mechanismen dieses Komplexes schon ausgiebig in Abschnitt 2.3.1.1.1 diskutiert.

2.3.3.1 Hydrogenasemodell 104

In Abbildung 110 sind die Cyclovoltammogramme des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** ($[\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{Fe}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2][(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$) in Abhängigkeit der Scanrate dargestellt. Durch die höhere Elektronendichte in den phosphansubstituierten Modellsystemen ist die Reduktion im Vergleich zu dem entsprechenden Hexacarbonylsystemen zu negativeren Werten hin verschoben.^[203,215,245,269,282,285] In diesem Fall wird ein Reduktionsereignis bei -1,74 V detektiert, der entsprechende Hexacarbonylkomplex **88** zeigt dagegen ein Reduktionspotential von -1,53 V.

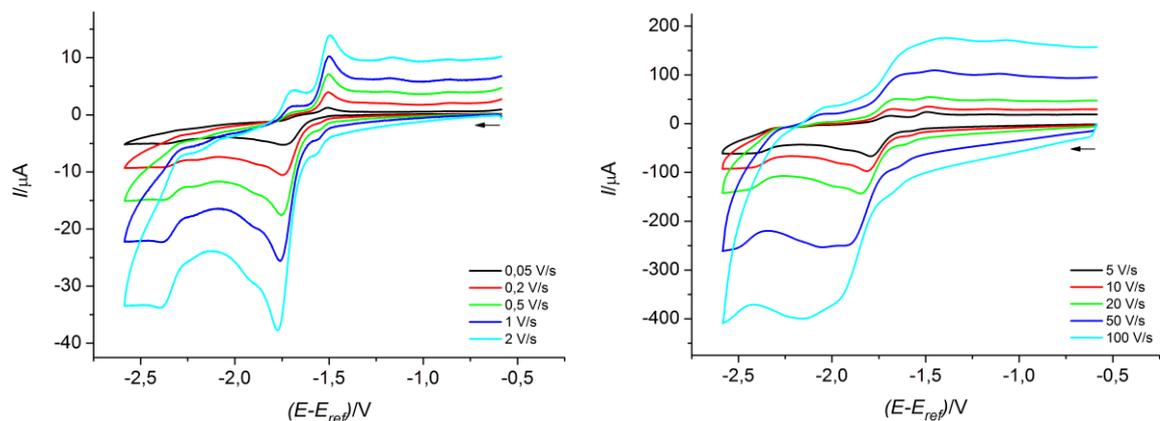


Abbildung 110: Cyclovoltammogramme des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Bei dem beobachteten Reduktionsereignis bei $-1,74$ V des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** handelt es sich um einen Ein-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$), was aus dem Vergleich mit ähnlichen Systemen hervorgeht.^[203,215,245,282,285]

Weiterhin zeigt der Vergleich mit dem gut untersuchten bdt-Komplex **34**, dass unter gleichen Messbedingungen für das erste Reduktionsereignis für **104** nur etwa die Hälfte der Stromstärke wie für **34** gemessen wird (Abbildung A11). Für kleine Scanraten ist die Reduktion nahezu irreversibel, was auf ein instabiles Monoanion des Komplexes **104** hindeutet. Durch den Zerfall dieses Monoanions (zum Beispiel durch Reaktion mit dem Lösungsmittel Acetonitril oder Verlust des PPh_3) werden diverse Folgeprodukte generiert, welche ebenfalls redoxaktiv sind und in den Cyclovoltammogrammen bei einem Potential unter -2 V weitere Reduktionsereignisse hervorrufen.^[282]

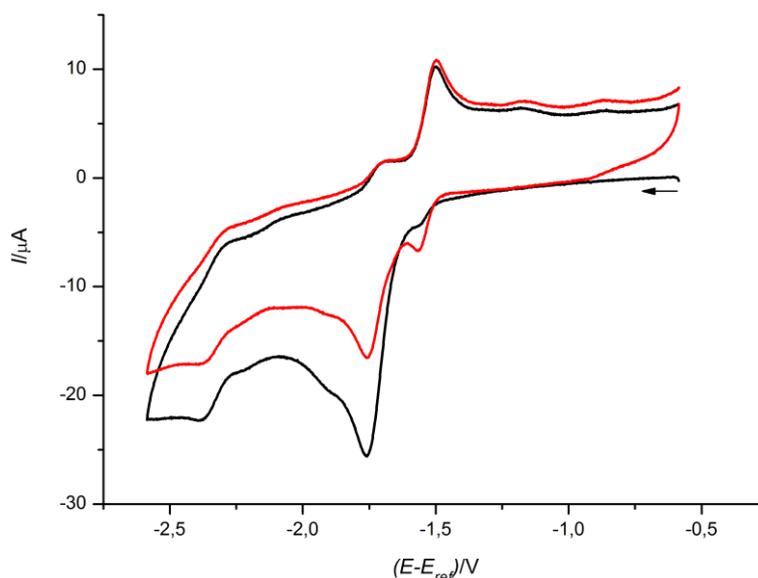


Abbildung 111: Cyclovoltammogramm des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** nach zwei Zyklen bei einer Scanrate von 1 V/s. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Bei einem dieser Folgeprodukte handelt es sich um das Hexacarbonylsystem **88**, welches durch das Auftreten des Oxidationspeaks in positiver Scanrichtung bei -1,50 V identifiziert werden kann. Wenn ein zweiter Zyklus durchlaufen wird, tritt verstärkt ein weiterer Reduktionspeak bei -1,56 V auf (Abbildung 111). Beide Ereignisse zeigen die gleichen Werte wie sie auch beim Bis(hydroxymethyl)-substituierten Komplex **88** unter identischen Messbedingungen ermittelt wurden. Das Vorliegen des Hexacarbonylsystems im Cyclovoltammogramm setzt voraus, dass zumindest ein Teil der anionischen Spezies unter Abspaltung des Phosphanliganden weiterreagieren muss.

Erst bei hohen Scanraten deutet sich in der Nähe des ersten Reduktionsereignisses eine zweite Reduktion an, bei der es sich um die Reduktion des Monoanions ($\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) handeln könnte. Bei einer Scanrate von 50 V/s tritt es bei -2,06 V auf und liegt damit etwa 150 mV negativer als das erste Ereignis. Mit steigender Intensität dieses zweiten Reduktionsereignisses werden weniger Peaks detektiert, welche durch Reduktion der Produkte aus dem Zerfall des Monoanions resultieren, gleichzeitig wird eine gewisse Reversibilität beobachtet.

Auch auf das Oxidationsverhalten wirkt sich die Substitution durch das Triphenylphosphan aus. Hier wird eine Verringerung des Oxidationspotentials auf 0,15 V beobachtet, was ebenfalls als Folge der höheren Elektronendichte gesehen wird (Tabelle 14). Bei diesem Ereignis handelt es sich analog zur Reduktion um einen Ein-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$).^[203,215,245,282,285] Dieser Schritt ist irreversibel, was neben der zweiten Oxidation ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) auch hier diverse Folgeprodukte ermöglicht, welche ebenfalls oxidiert werden können.^[203,215,285]

Im Vergleich zu den Hexacarbonylssystemen wird auch beim Triphenylphosphan-substituierten Komplex **104** katalytisches Verhalten in Anwesenheit von Essigsäure beobachtet (Abbildung 112). Jedoch wird für dieses Modellsystem für den ersten Reduktionsschritt bei steigender Säurekonzentration eine Erhöhung der Stromstärke sowie eine Verschiebung um etwa 40 mV in Richtung positive Werte festgestellt, sodass auch hier schon katalytische Wasserstoffentwicklung auftritt.^[245,269,285] Der Anstieg der katalytischen Stromstärke ist jedoch sehr gering und erreicht sehr schnell einen Maximalwert von 14 μA , was auf eine geringe Effektivität dieses Katalysezyklus hindeutet. Im entsprechenden von DARENSBOURG untersuchten Derivat, welches anstelle der Hydroxymethylgruppen lediglich Methylgruppen trägt, konnte keine katalytische Aktivität des ersten Reduktionsereignisses festgestellt werden.^[215] Somit wird auch hier der Einfluss der OH-Gruppen auf den katalytischen Prozess bestätigt, wodurch es zu einer

verbesserten katalytischen Effizienz von Reduktionsereignissen mit vergleichsweise geringem Überpotential kommt (siehe auch Abschnitt 2.3.1.2.2).

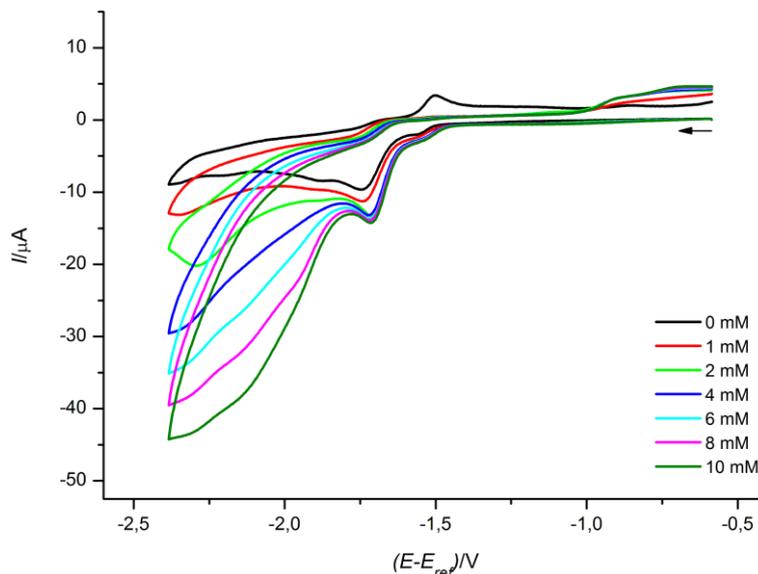


Abbildung 112: Cyclovoltammogramme des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration. Scanrate 0,2 V/s, Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Durch das katalytische Verhalten des ersten Reduktionspeaks, welcher das Monoanion generiert, muss ein möglicher Mechanismus die Protonierung der monoanionischen Spezies von **104** beinhalten. Ein Vergleich mit ähnlichen Literaturbekannten Modellsystem zeigt, dass ein ECCE-Mechanismus stattfindet.^[245,269,285] Nach einfacher Reduktion erfolgten zwei Protonierungsschritte, wodurch nach Abspaltung von molekularem Wasserstoff und der Übertragung des zweiten Elektrons der neutrale Ausgangskomplex regeneriert wird. Im Potentialbereich unter -1,8 V wird jedoch ebenfalls mit steigender Säurestärke ein Katalysestrom detektiert. Aufgrund des schnellen Zerfalls des Monoanions sowie der daraus resultierenden Folgechemie sind weitere Wege der Wasserstoffgenerierung unter Einbeziehung der Zerfallsprodukte denkbar, welche sich auch durch die Strukturierung des Peaks bei 10 mM Essigsäure andeuten.

2.3.3.2 Hydrogenasemodelle 112 und 113

Neben ausschließlich schwefel- oder selenhaltigen Hydrogenasemodellen wurden auch zwei Modellsysteme untersucht, welche sowohl eine Thiolato- als auch eine Selenolatobrücke besitzen. In Abbildung 113 sind die Cyclovoltammogramme der beiden Hydrogenasemodelle **112** ($[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)(\mu\text{-SeCH}_2)\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)]$) und **113**

($[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)(\mu\text{-SeCH}_2)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$) jeweils im Vergleich mit ihren Dithiolato- und Diselenolato-Pendants dargestellt (siehe auch Abbildung A9).

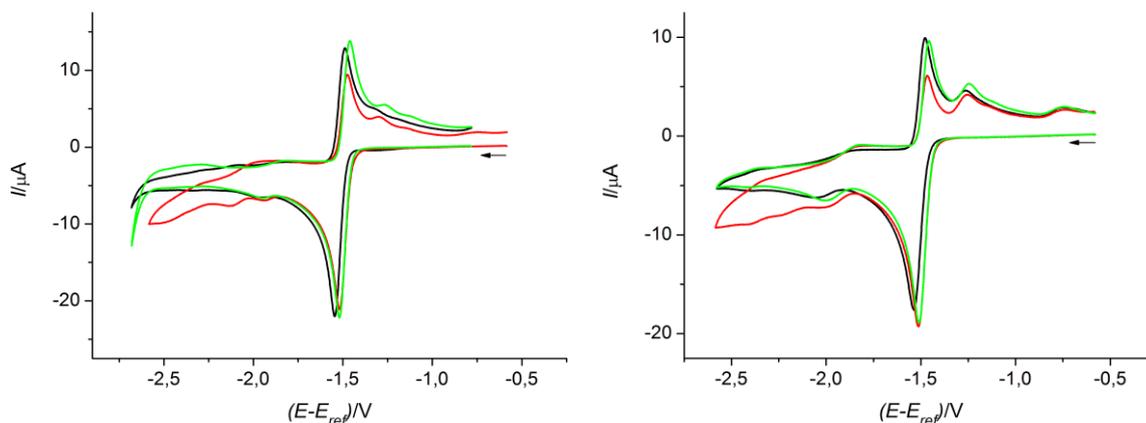


Abbildung 113: Links: Cyclovoltammogramme der hydroxymethylsubstituierten Hydrogenasemodelle **88** (S-S), **113** (S-Se) und **108** (Se-Se). Rechts: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **91** (S-S), **112** (S-Se) und **111** (Se-Se), welche den Dioxanring als Substituent tragen. Scanrate 0,2 V/s, Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

Hinsichtlich ihrer Reduktionspotentiale zeigen die S-Se-haltigen Hydrogenasemodelle sehr große Ähnlichkeit zu den Se-Se-haltigen Modellsystemen (Tabelle 13).^[383] Bei dem ersten detektierten Reduktionsereignis im Bereich um -1,5 V handelt es sich für beide Verbindungen ebenfalls um einen Zwei-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$, Tabelle 14), was aus dem Vergleich der gemessenen kathodischen Stromstärken mit den S-S- und Se-Se-Derivaten hervorgeht.

Im Unterschied zu den schwefel- oder selenhaltigen Modellsystemen wird ab einem Potential unter -2,0 V bei **113** und unter -1,9 V bei **112** ein Stromfluss detektiert, der deutlich höher ist als bei den entsprechenden Komplexen **88** (S-S) und **108** (Se-Se) sowie **91** und **111** (Se-Se). Verursacht wird dieser durch weitere Reduktionsprozesse, welche durch Reduktion der Zerfallsprodukte der dianionischen Spezies von **112** und **113** entstehen. Als Folge des Zerfalls der jeweiligen Dianionen stehen diese bei Umkehr der Scanrichtung nicht mehr für die dazugehörige Reoxidation bei etwa -1,5 V zu Verfügung. Genau dieses Verhalten wird in Abbildung 113 beobachtet und macht sich in einem deutlich geringeren Oxidationsstrom (und damit in einer deutlich verringerten Reversibilität des Zwei-Elektronen-Reduktionsschrittes) bemerkbar.

Die Anwesenheit zweier verschiedener koordinierender Chalkogene in einem Hydrogenasemodell führt somit zu einer Destabilisierung des Dianions, welches weitere Folgereaktionen eingeht und somit die Reversibilität des gesamten Prozesses verringert. Über mögliche Ursachen kann an dieser Stelle nur spekuliert werden, da kein Trend zu erkennen ist und da sowohl die analogen S-S- und Se-Se-Modellkomplexe dieses

Verhalten nicht aufweisen. Eventuell wirkt sich eine Verringerung der Symmetrie ungünstig auf diese Art der Hydrogenasemodelle (beziehungsweise ihrer anionischen Spezies) aus.

Tabelle 13: Vergleich der elektrochemischen Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) und der Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) der Komplexe **88**, **91**, **108**, **111**, **112** und **113** der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-XCH}_2)_2\text{CR}_2]$ bei einer Konzentration von 1 mM. Scanrate 0,2 V/s, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M, Lösungsmittel Acetonitril.

Chalkogene		R = CH ₂ OH		R = ½ C ₅ H ₁₀ O ₂	
		E _{red} [V]	E _{ox} [V]	E _{red} [V]	E _{ox} [V]
S	S	-1,53	0,67	-1,54	0,76
S	Se	-1,52	0,56	-1,51	0,69
Se	Se	-1,52	0,60	-1,51	0,65

Trotz des etwas abweichenden Verhaltens hinsichtlich der reduktiven Vorgänge zeigen die S-Se-haltigen Hydrogenasemodelle auch katalytische Eigenschaften in Anwesenheit von Essigsäure (Abbildung A10). In Abbildung 114 sind die Cyclovoltammogramme der Komplexe **112** und **113** bei einer Säurekonzentration von jeweils 10 mM dargestellt und vergleichend dazu die jeweiligen S-S- und Se-Se-Systeme abgebildet. Beide Komplexe weisen nicht den für die schwefelhaltigen Hydrogenasemodelle typischen ersten Katalysepeak im Bereich um -1,9 V auf, ihr Verhalten hat größere Ähnlichkeit zu den selenhaltigen Hydrogenasemodellen (Abschnitt 2.3.2.2). Im Falle der bis(hydroxymethyl)-substituierten Verbindung **113** liegen die katalytischen Eigenschaften zwischen denen des schwefelhaltigen Derivats **88** und des selenhaltigen Derivats **108**. Unter identischen Bedingungen wird bei einem Potential von -2,08 V eine katalytische Stromstärke von 45 µA detektiert, was einerseits eine ungünstige Verschiebung des Potentials in negative Richtung und andererseits eine Verringerung der katalytischen Effizienz im Vergleich zum selenhaltigen Pendant **108** darstellt. Die Charakteristika des schwefelhaltigen Pendants sind deutlich besser, bei einem höheren Potential wird eine deutlich höhere Katalysestromstärke gemessen.

Das Hydrogenasemodell **112**, welches den Dioxanring als Substituenten besitzt, zeigt die gleiche Tendenz, allerdings sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Modellsystemen **91**, **112** und **111** geringer ausgeprägt. Es wird eine leichte Potentialverschiebung in positive Richtung bezüglich des selenhaltigen Komplexes **111** beobachtet und eine etwas

höhere katalytische Stromstärke ($E_{\text{kat}} = -2,11 \text{ V}$; $I_{\text{kat}} = 38 \text{ } \mu\text{A}$), jedoch sind diese katalytischen Eigenschaften ebenfalls ungünstiger als beim schwefelhaltigen Komplex **91**.

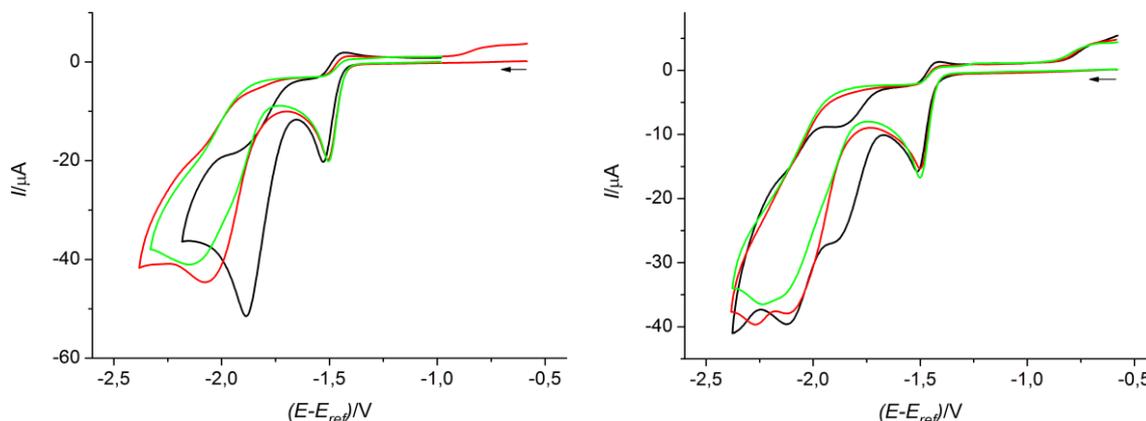


Abbildung 114: Links: Cyclovoltammogramme der hydroxymethylsubstituierten Hydrogenasemodelle **88** (S-S, schwarz), **113** (S-Se, rot) und **108** (Se-Se, grün). Rechts: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **91** (S-S, schwarz), **112** (S-Se, rot) und **111** (Se-Se, grün), welche den Dioxanring als Substituent tragen. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M, Konzentration an Essigsäure 10 mM.

2.3.3.3 Hydrogenasemodell 116

Im Unterschied zu den bisher untersuchten Hydrogenasemodellen (mit Ausnahme des PPh_3 -substituierten Komplexes **104**) zeigt die Substanz **116** ($[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}]$) für beide Eisenzentren eine unterschiedliche Koordinationsumgebung, was sich auch im elektrochemischen Verhalten widerspiegelt. In den Cyclovoltammogrammen dieses Komplexes werden zwei klar getrennte Ein-Elektronen-Reduktionen bei -1,21 und -1,81 V beobachtet ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}}$ und $\text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$), welche selbst bei kleinsten Scanraten vollständig reversibel sind (Abbildung 115 und A11). Somit besitzen sowohl das Monoanion als auch das Dianion von **116** eine hohe Stabilität in Lösung, was auch durch das Fehlen weiterer Redoxereignisse sowohl in kathodischer als auch in anodischer Scanrichtung bestätigt wird. Der erste Reduktionspeak bei -1,21 V ist im Vergleich zu den Dithiolato- und Diselenolato-Modellsystemen um etwa 300 mV in positive Richtung verschoben, was auf eine deutlich veränderte Elektronendichte an den Eisenkernen hindeutet.

Aus den in Abbildung 116 dargestellten Ergebnissen der DFT-Rechnungen (Gaussian09, B3LYP-6-311G**) ^[391-395] wird ersichtlich, dass sich die größten Änderungen in der Struktur durch die erste Reduktion ergeben. Der Fe-Fe Abstand steigt von (berechneten) 258 pm auf etwa 301 pm an und die Koordination des Sauerstoffs fällt weg. Dabei ändert sich die Rotationsstellung der rechten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit deutlich. Der zweite

Reduktionsschritt bewirkt eine erneute Verkürzung des Fe-Fe-Abstandes sowie das Abknicken eines CO-Liganden in einen semi-verbrückenden Koordinationsmodus, wobei der Fe-Fe-Abstand 288 pm beträgt.

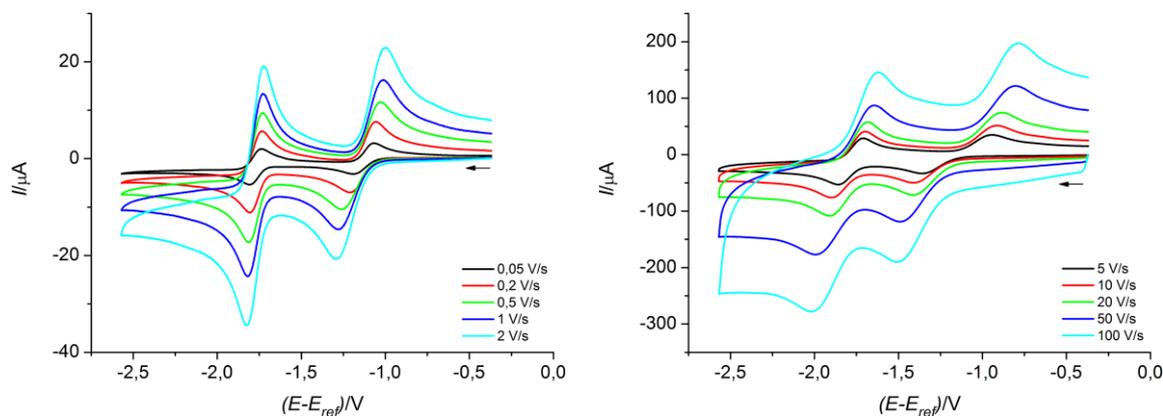


Abbildung 115: Cyclovoltammogramme des Komplexes **116** in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

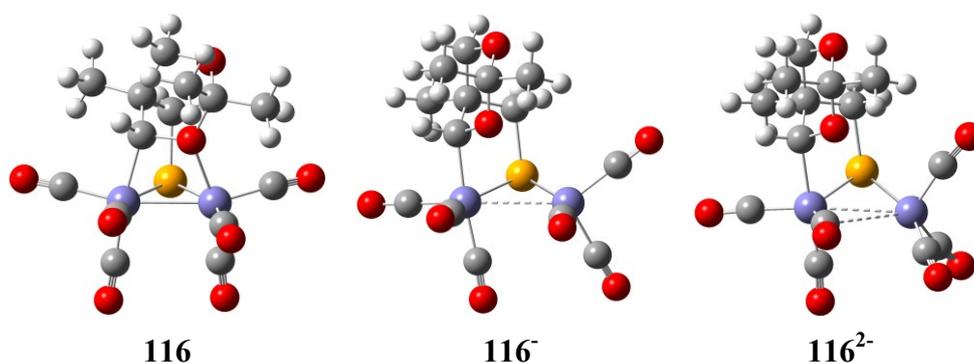


Abbildung 116: Ergebnisse der DFT-Rechnungen der energetisch günstigsten Zustände des neutralen Komplexes **116** (links), seines Monoanions (mitte) und seines Dianions (rechts). Die DFT-Rechnungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Wolfgang Imhof angefertigt.

Ebenfalls von der hohen Asymmetrie wird der Oxidationsprozess beeinflusst. Es treten mehrere Oxidationsereignisse im untersuchten Bereich auf, welche jedoch alle irreversibel sind und zur Zersetzung des Komplexes führen (Abbildung A8). Die Potentiale liegen im Bereich der 1,3-Dichalkogenolato-Modellsysteme, wobei hier die zwei ersten Oxidationsereignisse den jeweiligen Ein-Elektronen-Schritten $\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ und $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ zugeordnet werden (Tabelle 14).

In Anwesenheit von Essigsäure zeigt auch der hier untersuchte Komplex **116** katalytisches Verhalten (Abbildung 117). Mit steigender Säurekonzentration nimmt auch die Stromstärke des zweiten Reduktionsereignisses kontinuierlich zu und resultiert bei einer Konzentration an Essigsäure von 10 mM in einem Wert von $33 \mu\text{A}$ ($E_{\text{kat}} = -1,88 \text{ V}$). Vergleichend zu den 1,3-Dithiolato-Komplexen (Tabelle 9) stimmt der hier beobachtete katalytische Peak vom Potential in etwa mit dem ersten Katalysepeak dieser

Modellsysteme überein, hinsichtlich der Stromstärke ist er jedoch im unteren (ungünstigen) Bereich der Tabelle 9 anzusiedeln.

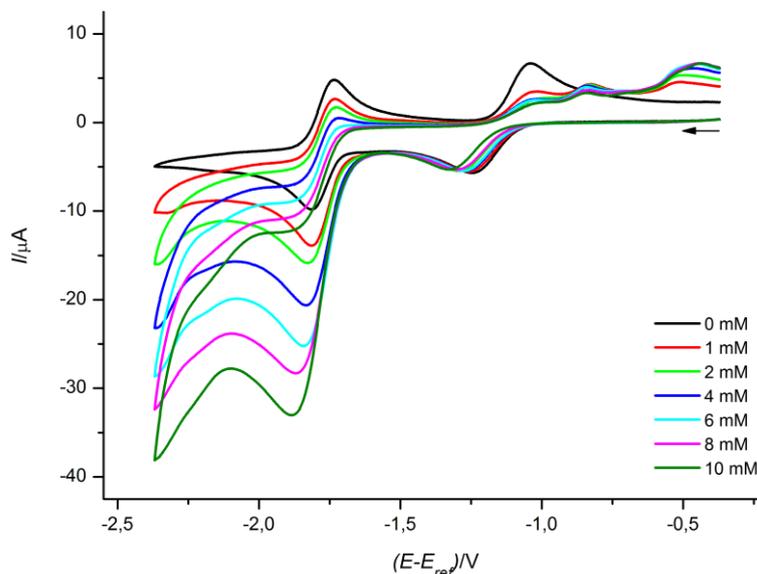


Abbildung 117: Cyclovoltammogramme des Komplexes **116** in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Scanrate 0,2 V/s, Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

In diesem Fall zeigt ein schon ohne Essigsäure stattfindendes Reduktionsereignis katalytische Eigenschaften, was im Gegensatz zu den disubstituierten Dichalkogenolato-Modellen steht. Bei diesen wird unter Einwirkung von Essigsäure ein neuer Peak beobachtet, welcher aus der Reduktion der protonierten anionischen Spezies hervorgeht und in Abwesenheit von Säure nicht detektiert wird.

Hinsichtlich des Mechanismus der katalytischen Wasserstoffentwicklung gibt es einige Übereinstimmungen zu den 1,3-Dichalkogenolato-Komplexen, jedoch kann dieser nicht vollständig aufgeklärt werden. Nach der ersten Reduktion ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$) findet keine Protonierung statt, was aus dem Fortbestehen der Reversibilität nach Umkehr der Scanrichtung nach dem ersten Reduktionsereignis geschlussfolgert werden kann (Abbildung A12). Da der zweite Reduktionspeak katalytische Eigenschaften aufweist, muss also das Dianion des Komplexes **116** protoniert werden. Aus den vorliegenden Cyclovoltammogrammen wird jedoch nicht ersichtlich, ob an dieser Stelle der nächste Protonierungsschritt erfolgt oder ob eine weitere Reduktion mit anschließender Protonierung am katalytischen Zyklus beteiligt ist. Unter diesen Umständen ist sowohl ein EECC-Mechanismus als auch ein ECEC-Mechanismus, bei dem das Monoanion die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist, denkbar.

Tabelle 14: Elektrochemische Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$) und der Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) weiterer Hydrogenasemodelle bei einer Konzentration von 1 mM. Scanrate: 0,2 V/s, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M, Lösungsmittel Acetonitril.

Komplex	E_{red} [V]	E_{ox} [V]
34	-1,35	0,89
104	-1,74 ^a	0,15 ^b
112	-1,51	0,69
113	-1,52	0,56
116	-1,21 ^a	0,52 ^b
	-1,81 ^c	0,76 ^d

^a nur erster Reduktionspeak ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}}$), ^b erste Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$), ^c zweite Reduktion ($\text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{0}}\text{Fe}^{\text{0}}$), ^d zweite Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$).

3 Zusammenfassung

Während der Arbeiten konnte eine Reihe substituierter 1,2-Dithiolane synthetisiert werden, welche durch die Umsetzung der entsprechenden Dihalogen- oder Ditosylat-Derivate mit einer *in situ* generierten Na_2S_2 -Lösung erhalten werden konnten. Dabei handelt es sich teils um literaturbekannte und teils um neuartige 1,2-Dithiolan-Systeme, die mittels spektroskopischer Methoden, Elementaranalyse und in einigen Fällen auch über Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abbildung 118). Anhand der Substanzen **44** und **45** konnte gezeigt werden, dass weitere 1,2-Dithiolan-Derivate auch durch Reaktionen an bereits vorhandenen funktionellen Gruppen der Substituenten zugänglich sind.

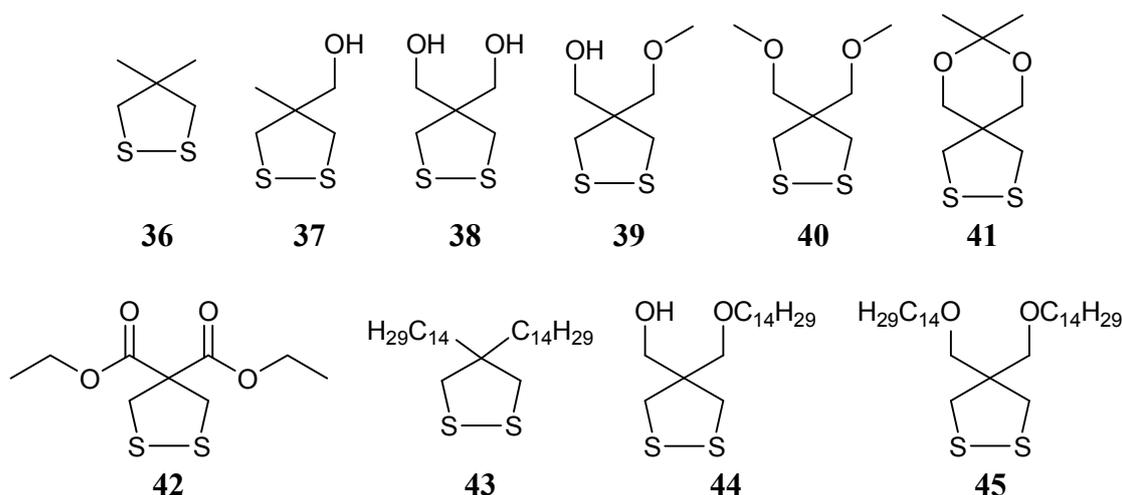


Abbildung 118: Synthetisierte 1,2-Dithiolan-Derivate.

Für die Dithiolane stellte sich heraus, dass ihre spektroskopischen Eigenschaften in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten stehen. Weiterhin verursacht die Anwesenheit freier Hydroxygruppen im Festkörper die Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungssystems, welches anhand der Verbindungen **38** und **39** belegt werden kann. Darüber hinaus kommt es am Beispiel des 1,2-Dithiolan-Derivates **39** zu weiteren intermolekularen Wechselwirkungen, welche als Schwefel-Schwefel-Interaktionen definiert werden können (Abbildung 119). Diese drücken sich in einem Abstand der Schwefelatome benachbarter Moleküle aus, welcher unter der Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien der einzelnen Schwefelatome liegt.

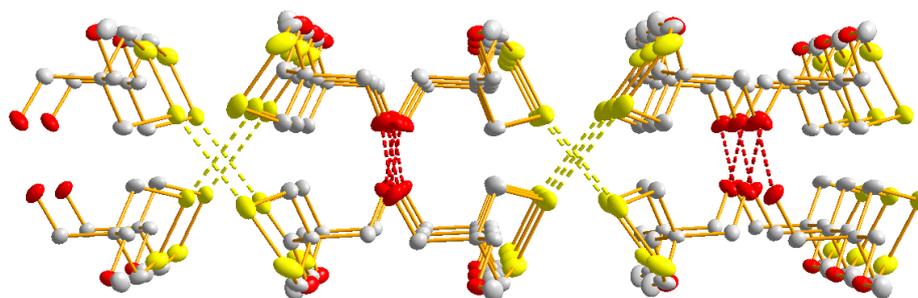


Abbildung 119: Anordnung der Moleküle von **39** im Kristall.

In einem analog zur Synthese der 1,2-Dithiolan-Derivate angewendeten Syntheseweg unter Nutzung von Dihalogen- oder Ditosylat-Edukten sowie einer Na_2Se_2 -Lösung konnte auch eine Reihe von substituierten 1,2-Diselenolanen synthetisiert werden, wovon bis jetzt lediglich das 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (**69**) beschrieben wurde (Abbildung 120).

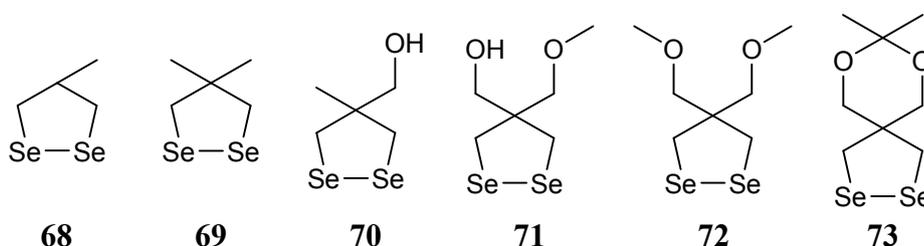


Abbildung 120: Synthetisierte 1,2-Diselenolan-Derivate.

Neben der Charakterisierung mittels NMR-spektroskopischer Methoden (inklusive ^{77}Se NMR) und Elementaranalyse war auch in diesem Fall die Bestimmung der Molekülstrukturen einiger 1,2-Diselenolane möglich. Diese zeigen im Vergleich zu den 1,2-Dithiolan-Derivaten eine veränderte Ringkonformation, jedoch werden auch hier am Beispiel von **72** und **73** intermolekulare Selen-Selen-Wechselwirkungen detektiert, welche sich in einem Abstand der beteiligten Selenatome unter der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien widerspiegeln.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse stellen die 1,2-Thiaselenolane dar, von denen während dieser Arbeit zwei Derivate (**79** und **80**, Abbildung 121) synthetisiert und charakterisiert werden konnten. Am Beispiel von Verbindung **80** zeigt sich, dass die durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelte Ringkonformation weitestgehend mit den 1,2-Diselenolan-Systemen übereinstimmt.

Weiterhin wurde auch das Selenetan-Derivat **78** erfolgreich synthetisiert und vollständig charakterisiert, da es sich im Laufe der praktischen Arbeiten als ein interessantes Edukt bezüglich späterer Komplexierungsreaktionen erwiesen hat. Zusätzlich konnte auch das 1,2-Dithia-5-azepan (**81**) erhalten und vollständig charakterisiert werden, jedoch erwiesen

sich die daraus hergestellten Hydrogenasemodelle als instabil und konnten somit nicht isoliert und näher untersucht werden.

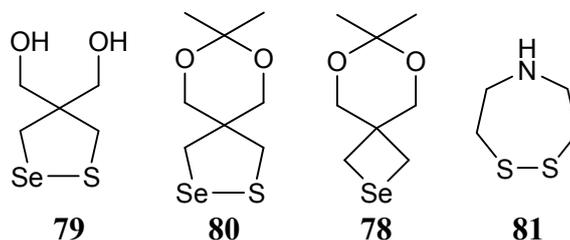
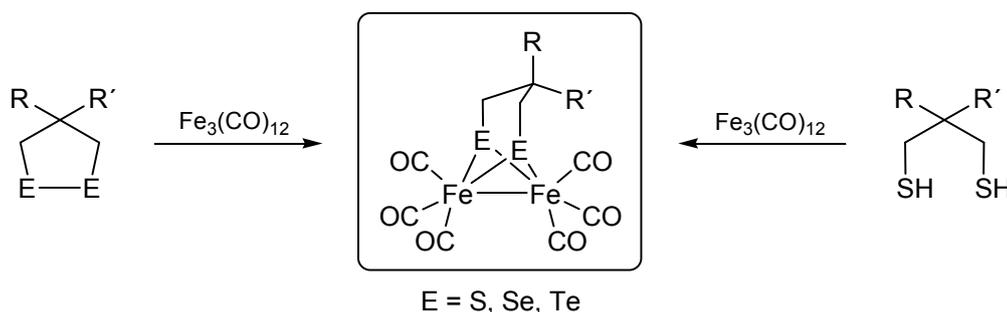


Abbildung 121: Weitere synthetisierte Liganden.

Ausgehend von den synthetisierten 1,2-Dithiolanen, 1,2-Diselenolanen sowie den 1,2-Thiaselenolanen konnten die entsprechenden [FeFe]-Hydrogenasemodelle durch Umsetzung mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Toluol gemäß dem in Schema 34 dargestellten Syntheseweg in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten werden. Auch die Umsetzung eines *in situ* generiertem 1,2-Ditellurolan-Derivates lieferte das gewünschte Hydrogenasemodell in geringer Ausbeute.



Schema 34: Allgemeiner Syntheseweg für die 1,3-Dichalkogenolato-Hydrogenasemodelle.

Im Falle der 1,3-Dithiolato-verbrückten Modellsysteme ist jedoch auch die Nutzung entsprechender 1,3-Propandithiol-Derivate eine weitere Möglichkeit, was anhand der Reaktion von 1,3-Propandithiol sowie 2-Methyl-1,3-propandithiol mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ gezeigt werden konnte. Über diesen allgemeinen Syntheseweg wurden somit eine Vielzahl von substituierten 1,3-Dichalkogenolato-verbrückten Hydrogenasemodellen synthetisiert und über spektroskopische Methoden (NMR, IR), Massenspektrometrie, Elementaranalyse, Cyclovoltammetrie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Neben der Synthese der Modellsysteme ausgehend von den bereits substituierten 1,2-Dichalkogenolan-Derivaten konnte auch gezeigt werden, dass weitere Modellkomplexe durch Derivatisierung der funktionellen Gruppen oder Ligandenaustauschreaktionen an bereits vorhandenen Hydrogenasemodellen zugänglich sind. Als Beispiele

seien hier die Veresterungsreaktionen der Hydroxygruppen des Komplexes **88** sowie Substitution eines Carbonylliganden durch ein Phosphan (PPh_3 , Komplex **104**) genannt. Weiterhin konnten auch einige vom natürlichen Vorbild abweichende Strukturen (**96** und **116**) isoliert und charakterisiert werden, welche im ersten Fall als Folge der Reaktion des Oligomerisationsproduktes des 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolans mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und im zweiten Fall als Produkt der Reaktion des Selenetanderivates **78** ebenfalls mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ angesehen werden. Letzterer Reaktionsmechanismus beinhaltet dabei die Spaltung einer Se-C-Bindung und anschließende Umlagerung des Intermediats, wodurch eine bisher einzigartige Koordinationsumgebung generiert wird.

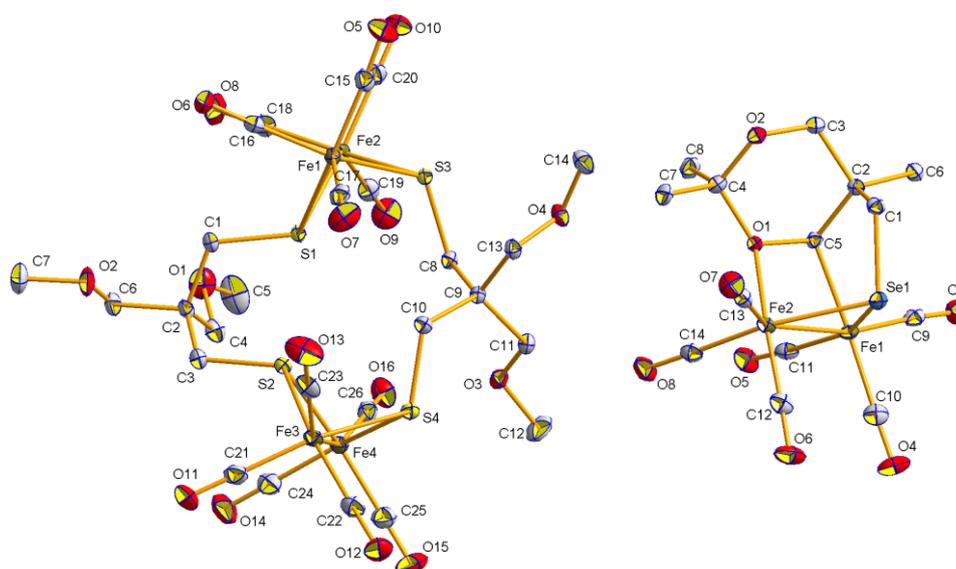


Abbildung 122: Molekülstrukturen von **96** (links) und **116** (rechts).

Hinsichtlich des Einflusses des Chalkogens in den Hydrogenasemodellen kann allgemein gesagt werden, dass es bei Substitution des Schwefels durch Selen zu einer deutlichen Verlängerung der Bindungen mit Beteiligung des Chalkogens sowie auch des Fe-Fe-Abstandes kommt. Zusätzlich werden die Signale in den jeweiligen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren in Richtung Tieffeld verschoben und die Lage der Carbonylschwingungen in den IR-Spektren verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen, was als Folge der erhöhten Elektronendichte am Fe_2Se_2 -Kern im Vergleich zum Fe_2S_2 -Kern angesehen werden kann. Diese beobachteten Tendenzen setzen sich bei dem tellurhaltigen Hydrogenasemodell **114** fort. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich weiterhin heraus, dass durch die Substituenten die Anordnung der Carbonylliganden am Fe_2E_2 -Kern beeinflusst wird (Abbildung 123). Ausgehend von den unsubstituierten pdt- oder pds-Hydrogenasemodellen nimmt pro hinzugekommenen Substituenten am 1,3-Dichalkogenolato-Linker der Winkel zwischen dem apikalen Carbonylliganden auf der sterisch höher belasteten Seite und der Fe-Fe-

Achse um etwa 5° zu und nimmt, unter Beachtung einiger Ausnahmen, einen relativ konstanten Wert von etwas weniger als 160° bei den disubstituierten Hydrogenasemodellen ein (Tabelle 15). Im Gegensatz dazu besitzt der Winkel auf der sterisch geringer belasteten Seite bei nahezu allen Komplexen einen Wert von fast 150° , wie er auch bei den unsubstituierten pdt- und pds-Modellen zu finden ist. Dieses Verhalten ist als Folge des steigenden Raumbedarfs der Substituenten zu sehen und kann ebenfalls anhand des Torsionswinkels, welcher zwischen beiden apikalen Carbonylliganden und der Fe-Fe-Achse gemessen werden kann, charakterisiert werden.

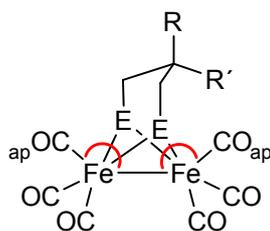


Abbildung 123: Fe-Fe- C_{ap} -Winkel.

Tabelle 15: Einfluss der Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form $[Fe(CO)_3]_2[(\mu-ECH_2)_2CRR']$ auf den Torsionswinkel $C_{ap}-Fe-Fe-C_{ap}$ sowie die Winkel Fe-Fe- C_{ap} .

R	R'	1,3-Dithiolato-Komplexe		1,3-Diselenolato-Komplexe	
		Torsionswinkel $[\circ]$	Winkel Fe-Fe- C_{ap} $[\circ]$	Torsionswinkel $[\circ]$	Winkel Fe-Fe- C_{ap} $[\circ]$
H	H	0	148,3	0	148,2
CH ₃	H	5,2	148,4 / 154,6	0	151,7 / 155,4
CH ₃	CH ₃	5,7	148,1 / 159,9	0	148,5 / 159,9
CH ₂ OH	CH ₃	---	---	2,2	147,8 / 158,8
CH ₂ OH	CH ₂ OH	8,2	148,5 / 158,5	11,2	148,0 / 157,9
CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OH	11,2	149,3 / 158,8	10,9	149,3 / 158,3
CH ₂ OCH ₃	CH ₂ OCH ₃	16,2	148,8 / 156,2	2,6	148,2 / 158,2
$\frac{1}{2} C_5H_{10}O_2$	$\frac{1}{2} C_5H_{10}O_2$	14,9 26,5	146,3 / 158,3 148,2 / 152,9	3,3	152,1 / 158,6

Bei den 1,3-Dithiolato-Systemen ist mit steigendem Raumbedarf der Substituenten eine Zunahme des Torsionswinkels zu beobachten, wodurch eine größere Ähnlichkeit zu dem in den natürlich vorkommenden Hydrogenasen gefundenen „rotated state“ generiert wird

(Tabelle 15, Abbildung 124). Dieser Effekt wird bei den 1,3-Diselenolato-Hydrogenase-Modellen nicht beobachtet. Mit Ausnahme der hydroxysubstituierten Modellsysteme wird keiner oder nur ein vernachlässigbar kleiner Torsionswinkel detektiert, welcher jedoch auch die Folge ausschließlich im Festkörper auftretender Effekte (zum Beispiel Beeinflussung durch Wasserstoffbrückenbindungen) gedeutet werden kann. Generell wird in den selenhaltigen [FeFe]-Komplexen eine Streckung der gesamten Struktur beobachtet, wodurch der Effekt des sterischen Einflusses der Substituenten minimiert wird. Die Untersuchung der Modellkomplexe, welche ein 1-Selenolato-3-thiolato-Derivat als Linker beinhalten (Verbindungen **112** und **113**), zeigt die ausgeprägte Ähnlichkeit zu den entsprechenden 1,3-Diselenolato-Pendants, welche ebenfalls in einem geringen Torsionswinkel resultiert.

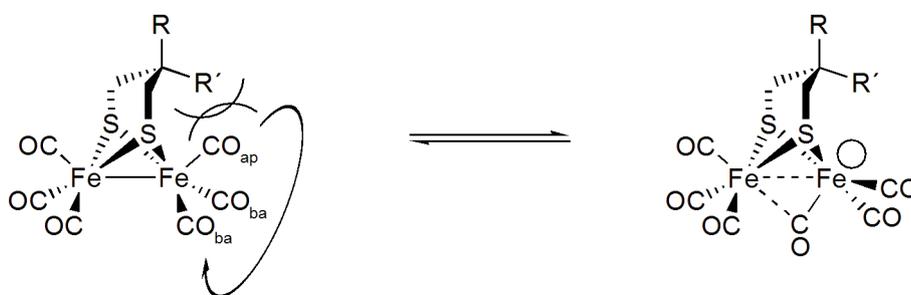


Abbildung 124: Ausbildung des „rotated state“ (rechts).

Der 1,3-Ditelluroolato-Komplex **114** weist demgegenüber einen deutlich höheren Torsionswinkel als sein selenhaltiges Pendant **111** auf, obwohl die Streckung der gesamten Struktur durch den hohen VAN-DER-WAALS-Radius des Tellurs noch deutlicher als bei seinem selenhaltigen Pendant ausfällt. Somit müssen die veränderten elektronischen Eigenschaften des Fe_2Te_2 -Kernes als Ursache des hohen Torsionswinkels herangezogen werden.

Weiterhin zeigt sich bei den schwefelhaltigen Hydrogenasemodellen, dass zwei Mechanismen zur Herabsetzung der sterischen Abstoßung zwischen den Substituenten und den apikalen Carbonylliganden konkurrierend nebeneinander stehen: zum Einen die Abwinkelung des CO-Liganden gegenüber der Fe-Fe-Achse und zum Anderen der Torsionswinkel. So wird für einige Komplexe beobachtet, dass trotz Anwesenheit einer räumlich anspruchsvollen Gruppe nur relativ kleine Fe-Fe- C_{ap} -Winkel, jedoch im Gegensatz dazu deutlich größere Torsionswinkel als in Modellsystemen mit vergleichbarem Raumbedarf der Substituenten gemessen werden.

Im Bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften in Acetonitril zeigt sich, dass auch die hier mittels Cyclovoltammetrie untersuchten Modellsysteme (sowohl 1,3-Dithiolato- als

auch 1,3-Diselenolato-Modelle) eine quasireversible Reduktion in dem für diese Verbindungsklasse üblichen engen Potentialbereich eingehen. Dabei zeigen die selenhaltigen Systeme ein um etwa 30 bis 40 mV in Richtung positive Werte verschobenes Reduktionspotential im Vergleich zu ihren schwefelhaltigen Pendanten. Auch hier wird bei den untersuchten 1-Selenolato-3-thiolato-verbrückten Modellen ein Verhalten sehr ähnlich zu den jeweiligen ausschließlich selenhaltigen Analoga beobachtet. Jedoch weisen diese Verbindungen (**112** und **113**) eine verminderte Stabilität ihrer anionischen Spezies auf, was sich in einer geringeren Reversibilität des Reduktionsvorganges ausdrückt.

Sowohl bei den 1,3-Dithiolato- als auch bei den 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodellen ist mit der Anzahl der Substituenten am 1,3-Dichalkogenolato-Linker ein Wechsel des Reduktionsmechanismus zu erkennen (Abbildung 125). Während der unsubstituierten und die monomethylsubstituierten Komplexe jeweils einen Ein-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^{\text{I}}$) als erstes Reduktionsereignis aufweisen, wird bei ausnahmslos allen untersuchten disubstituierten Modellsystemen ein Zwei-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^0\text{Fe}^0$) beobachtet. Dieses Verhalten ist einhergehend mit einer Verschiebung des Potentials um etwa 100 mV in positive Richtung und steht im Gegensatz zu dem in der Literatur für die disubstituierten Systeme beschriebenen Verhalten.

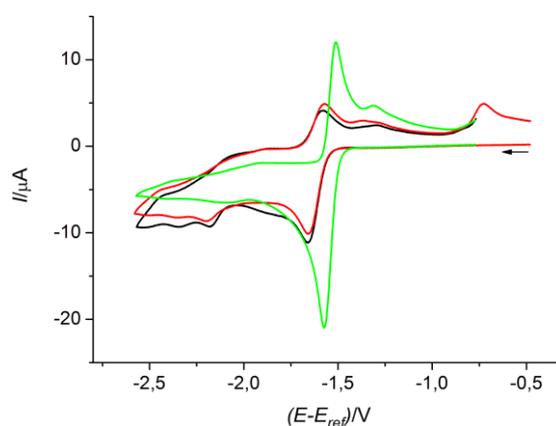


Abbildung 125: Cyclovoltammogramme von **3** (schwarz), **87** (rot) und **13** (grün).

Ergänzend dazu wird eine irreversible Zwei-Elektronen-Oxidation ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) in einem engen Potentialbereich beobachtet, welche im Falle der disubstituierten Komplexe leicht zu kleinerem Potential verschoben ist. Im Gegensatz zum Reduktionspotential ist hier bei den selenhaltigen Komplexen im Vergleich zu ihren schwefelhaltigen Pendanten eine leichte Verschiebung in negative Richtung zu beobachten.

Weiterhin werden die Potentiale der schwefelhaltigen Modellverbindungen durch die Art der Substituenten beeinflusst. So verursachen die Hydroxygruppen eine leichte Erhöhung des Reduktionspotentials um bis zu 40 mV (bei **88**) durch die Ausbildung von Wasserstoff-

brückenbindungen zu einem des Thiolato-Schwefels. Ebenfalls wird bei Anwesenheit von OH-Gruppen das Oxidationspotential leicht verringert. Dieser Effekt ist auch bei den methoxyhaltigen Verbindungen anzutreffen, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß.

Hinsichtlich des verwendeten Lösungsmittels ist in Dichlormethan, einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel, eine deutliche negative Verschiebung des Reduktionspotentials im Bereich von 200 mV im Vergleich zu Acetonitril festzustellen. Gleichzeitig steigt dabei auch der Einfluss der Substituenten des 1,3-Dichalkogenolato-Linkers, was eine stärkere Verschiebung der Potentiale in positive Richtung zur Folge hat. Noch stärker werden die Oxidationsprozesse vom Lösungsmittel beeinflusst. In Dichlormethan werden im Gegensatz zu Acetonitril bei Anwesenheit von Hydroxy- oder Methoxysubstituenten (**88** und **90**) zwei einzelne Ein-Elektronen-Schritte ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$ und $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) beobachtet, während beim entsprechenden methylsubstituierten Hydrogenasemodell **13** ein Zwei-Elektronen-Schritt ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$) detektiert wird. Dieser ist bei höherem Potential als die ersten Ein-Elektronen-Schritte ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{I}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{I}}$) der Verbindungen **88** und **90** zu finden. Auch hier verursachen die Hydroxygruppen eine stärkere Potentialverschiebung als die Methoxygruppen.

Weiterhin zeigt sich bei den schwefelhaltigen Modellsystemen, dass nur ein geringer Einfluss der Kettenlänge der Substituenten auf die Reduktions- und Oxidationspotentiale besteht. Alle zusätzlichen bisher außer Acht gelassenen Hydrogenasemodelle zeigen zudem ein elektrochemisches Verhalten, welches dem der hydroxyfreien disubstituierten Verbindungen entspricht. Weitere sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen besitzen somit einen vergleichbaren Effekt wie die Methoxygruppen am Beispiel des Komplexes **90**.

Im Bezug auf die Verschiebung der Potentiale durch funktionelle Gruppen wird bei den selenhaltigen Hydrogenasemodellen gleiches Verhalten festgestellt.

Die Substitution eines Carbonylliganden durch Triphenylphosphan verursacht eine deutliche Verschiebung des Reduktionspotentials in negative Richtung, wobei auch hier nur eine irreversible Ein-Elektronen-Reduktion im ersten Schritt auftritt. Weiterhin zeigt der Komplex **116**, welcher aus der Reaktion des Selenetan-Derivates **78** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ hervorgeht, zwei vollständig reversible Ein-Elektronen-Reduktionsschritte.

Alle hier untersuchten Hydrogenasemodelle zeigen in Anwesenheit von Essigsäure in Acetonitril katalytisches Verhalten im Hinblick auf eine Wasserstoffentwicklung aus Protonen. Eine steigende Stromstärke sowie eine leichte negative Verschiebung des Potentials mit steigender Konzentration an Essigsäure, was typisch für ein katalytisches

Verhalten ist, wird bei allen Modellkomplexen beobachtet. Bei den schwefelhaltigen disubstituierten Komplexen werden zwei katalytische Ereignisse bei etwa -1,9 und -2,1 V beobachtet. Für die Modelle, bei denen als erster Reduktionsschritt eine Ein-Elektronen-Reduktion stattfindet, verschiebt sich das zweite Katalyseereignis auf -2,2 V und das erste tritt deutlich intensitätsschwächer auf. Weiterhin ist ein Einfluss der Hydroxygruppen auf den katalytischen Prozess zu erkennen (Abbildung 126). Ihre Anwesenheit verursacht eine deutliche Steigerung der maximalen Katalysestromstärke des ersten Ereignisses. Zusätzlich ist dabei zu beobachten, dass mit wachsendem Raumbedarf der Substituenten der maximale Katalysestrom abnimmt sowie leicht in negative Richtung verschoben wird (Tabelle 16). Unter diesen Umständen weist das Hydrogenasemodell **27** die günstigsten katalytischen Eigenschaften auf.

Ein entsprechender Effekt der Methoxygruppen ist wesentlich geringer, diese bewirken lediglich eine leichte Verschiebung beider Reduktionspotentiale.

Tabelle 16: Maximale katalytische Stromstärke des ersten Katalysepeaks OH-haltiger Hydrogenasemodelle.

Komplex	R	R'	$I_{\text{kat, max}}$ [μA]
27	CH ₂ OH	CH ₃	> 70
88	CH ₂ OH	CH ₂ OH	52
89	CH ₂ OH	CH ₂ OCH ₃	42
101	CH ₂ OH	CH ₂ OC(O)CH ₃	32

Katalytische Eigenschaften werden auch in Dichlormethan detektiert, jedoch kommt es hier zu einer deutlichen Verschiebung der Potentiale der katalytischen Ereignisse in negative Richtung und die einzelnen Katalysepeaks zeigen einen geringeren Potentialunterschied. Dies führt in einigen Fällen dazu, dass die Überlagerung beider Peaks diese als ein einziges Katalyseereignis erscheinen lassen. Weiterhin zeigt sich bei den langkettig substituierten Komplexen, welche aufgrund der Löslichkeit ausschließlich in Dichlormethan cyclovoltammetrisch vermessen werden konnten, dass die Kettenlänge nur einen geringen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat.

Bei den 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodellen werden analog zu den schwefelhaltigen Pendants ebenfalls zwei katalytische Ereignisse beobachtet, welche sich jedoch als Folge des geringen Potentialunterschieds überlagern und als ein Gesamt ereignis bei etwa -2,15 V in allen untersuchten Modellen innerhalb eines sehr engen Bereichs anzutreffen sind. Ausnahme bildet der monomethylsubstituierte Komplex **105**, welcher ein um etwa 70 mV

positiveres Katalysepotential aufweist. Der Einfluss funktioneller Gruppen ist im Gegensatz zu den schwefelhaltigen Analoga vernachlässigbar (Abbildung 126).

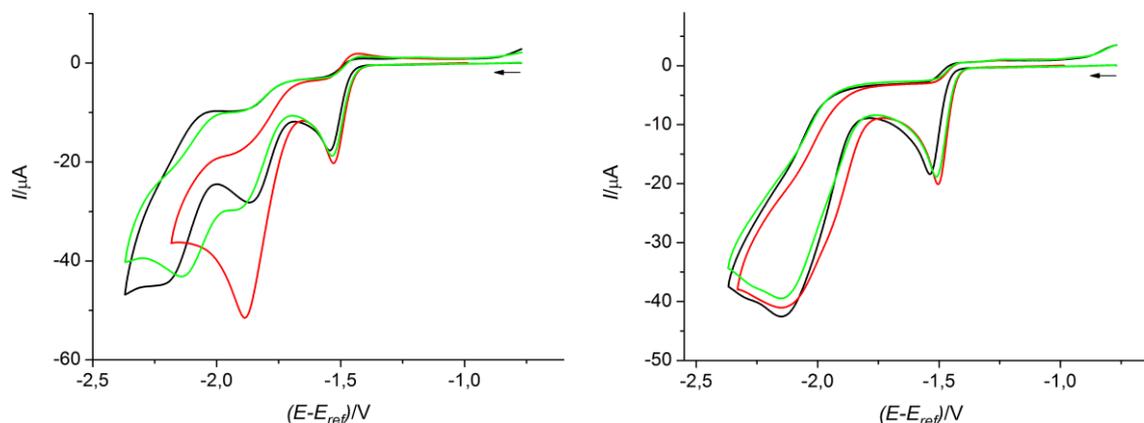


Abbildung 126: Links: Cyclovoltammogramme der schwefelhaltigen Modelle **13** (schwarz), **88** (rot) und **90** (grün) bei 10 mM Essigsäure. Rechts: Cyclovoltammogramme der selenhaltigen Modelle **106** (schwarz), **108** (rot) und **110** (grün) bei 10 mM Essigsäure.

Die 1-Selenolato-3-thiolato-Modelle bewegen sich hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften zwischen denen der rein schwefel- oder selenhaltigen Analoga.

Für die katalytische Protonenreduktion aller disubstituierten Modelle, für die die charakteristische Zwei-Elektronen-Reduktion beobachtet wird, wird folgender dem literaturbekannten bdt-Komplex **34** analoger ECEC-Mechanismus postuliert. Dabei ist das neutrale Hydrogenasemodell der Präkatalysator, der eigentliche Katalysator ist dessen Monoanion. Abwechselnde elektrochemische (E, Reduktion) und chemische (C, Protonierung) Schritte wechseln sich ab bevor es zur Freisetzung von Wasserstoff kommt. Dieser Mechanismus besitzt einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Abspaltung von Wasserstoff) und somit eine maximale Katalysestromstärke. Durch weiteren Reduktion auftretender Intermediate (zum Beispiel der doppelt protonierten Spezies) kann ein neuer katalytischer Zyklus hervorgehen, der als Erklärung des zweiten Katalyseereignisses dient.

Für den PPh₃-substituierten Komplex **104** werden ebenfalls katalytische Eigenschaften beobachtet. Zumindest ein möglicher Mechanismus beinhaltet die Protonierung der monoanionischen Spezies, was auf einen ECCE-Mechanismus schließen lässt. Weiterhin weist der zweite detektierte Reduktionspeak des Komplexes **116**, welcher aus der Reaktion des Selenetan-Derivates **78** mit Fe₃(CO)₁₂ hervorgeht, katalytische Eigenschaften auf. Dabei kann es sich sowohl um einen EECC-Mechanismus oder um einen den disubstituierten Modellsystemen analogen Hydrogenasemodellen ECEC-Mechanismus, in dem der eigentliche Katalysator das Monoanion ist, handeln.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Anmerkungen

Sämtliche Reaktionen wurden, falls nicht anders beschrieben, unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre unter Nutzung der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden von Wasser und Sauerstoff befreit. Alle verwendeten Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern bezogen (*Acros Organics, Fluka, Merck, Aldrich, TCI, VWR, Roth*) und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Zur Umsatzkontrolle über Dünnschichtchromatografie wurden Aluminiumfolien mit einer Beschichtung von Kieselgel F₂₅₄ von *Merck* benutzt. Für die säulenchromatografische Aufreinigung kam Kieselgel *Geduran*[®] *Si 60* mit einer Korngröße von 0,063 - 0,2 mm der Firma *Merck* zum Einsatz.

Das 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-diselenolan (**75**) wurde analog der bekannten Literaturvorschrift synthetisiert.^[302] Zur Vermeidung von Oxidations- und Zersetzungserscheinungen wurden alle Hydrogenasemodelle bei -24°C gelagert. Weiterhin wurde darauf geachtet, dass die Komplexe nicht zu lange in Lösung verweilen, da in diesem Zustand die Oxidationsempfindlichkeit noch höher ist. Unter Beachtung dieser Aspekte war jedoch eine Aufarbeitung und säulenchromatografische Reinigung unter nicht-inerter Atmosphäre möglich.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Geräte Avance 200, Avance 400 und Avance 600 von *Bruker* benutzt. Als Referenzsignale für die ¹H NMR-Messungen dienten die Signale der Restprotonen des verwendeten Lösungsmittels und für die ¹³C{¹H} NMR-Messungen die Signale des deuterierten Lösungsmittels. Alle beschriebenen Signale in den ¹H NMR- und ¹³C{¹H} NMR-Spektren sind auf TMS bezogen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebungen der ⁷⁷Se-Kerne wurden sowohl direkte (⁷⁷Se{¹H} NMR) als auch indirekte (¹H⁷⁷Se HMBC NMR) Methoden genutzt. Als Referenz diente eine gesättigte Lösung von SeO₂ in D₂O ($\delta = -1302,6$). Die chemischen Verschiebungen für die ⁷⁷Se-Kerne sind relativ zu der des Me₂Se angegeben [$\delta(\text{Me}_2\text{Se}) = \delta(\text{SeO}_2) + 1302,6$]. Zur Aufnahme der ³¹P{¹H} NMR-Spektren kam 85%ige Phosphorsäure als externer Standard zum Einsatz.

Elementaranalysen wurden am Vario EL III CHNS-Gerät der Firma *Elementaranalysensystem GmbH Hanau* aufgenommen. Alle Werte sind das Resultat von Einzelmessungen.

Zur Aufnahme der Massenspektren wurde entweder das Gerät Mat SSQ 710 oder Mat 95 XL, beide von *Finnigan*, genutzt.

IR-Spektren wurden im Feststoff mit einem *Bruker Vertex 70* Spektrometer gemessen, welches mit einer ATR-Einheit (*Specac Golden Gate*) ausgestattet war.

Die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse benötigten Intensitätswerte wurden mit einem Kappa CCD Diffraktometer der Firma *Nonius* unter Nutzung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung erhalten. Entsprechende Daten sind bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert, jedoch nicht für deren Absorption. Die Strukturbestimmung erfolgte über direkte Methoden (SHELXS) und wurde über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (gegenüber F $_0^2$, SHELXL-97) verfeinert. Wasserstoffatome, welche nicht direkt bestimmt wurden, sind mit festen thermischen Parametern hinzugerechnet wurden und alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden unter Verwendung der Drei-Elektroden-Anordnung (Glaskohlenstoffelektrode mit $d = 1,6$ mm als Arbeitselektrode, Ag/Ag $^+$ in Acetonitril als Referenzelektrode, Platindraht als Gegenelektrode) unter Nutzung eines Reference 600 Potentiostats der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Die für die Messung verwendeten Lösungsmittel (Acetonitril und Dichlormethan) wurden von Wasser befreit und vor der Messung wurde der Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff entfernt. Während der Messung wurde der Stickstoffstrom beibehalten. Alle Potentiale sind auf das Redoxpaar Fc/Fc $^+$ bezogen und wurden unter Nutzung von [Bu $_4$ N][BF $_4$] ($c = 0,1$ M) als Leitelektrolyt erhalten. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit wurde vor jeder Einzelmessung die Glaskohlenstoffelektrode intensiv gereinigt und die Oberfläche mit einer Aluminiumoxid-Polierpaste (0,05 mm, *ALS*) poliert.

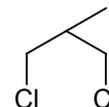
4.2 Synthese der Liganden

4.2.1 Vorstufen der Liganden

4.2.1.1 1,3-Dichlor-2-methylpropan (47)

Literatur: [292,293]

In einem Zweihalskolben wurden 54,07 g (0,60 mol) 2-Methyl-1,3-propandiol (46) und 3,55 g (12,75 mmol) Triphenylphosphanoxid eingewogen und unter Rühren auf 80°C erhitzt. Danach erfolgte bei dieser Temperatur die tropfenweise Zugabe von 77,33 g (0,65 mol) Thionylchlorid innerhalb von zwei Stunden. Das Reaktionsgemisch wurde auf 100°C erwärmt und weitere 101,12 g (0,85 mol) Thionylchlorid innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Anschließend wurde die Lösung für drei Stunden bei 130°C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur vorsichtig mit Wasser versetzt. Zum Reaktionsgemisch wurde langsam Natriumhydrogencarbonat bis zur neutralen Reaktion zugegeben, die Mischung zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand unter Normaldruck destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 135-137°C erhalten werden konnte.



Ausbeute: 61,1 g (0,481 mol; 80,2%)

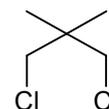
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 3,58 (dd; ²J_{H-H} = 10,97 Hz; ³J_{H-H} = 4,98 Hz; 2 H; CH₂Cl); 3,53 (dd; ²J_{H-H} = 11,02 Hz; ³J_{H-H} = 6,18 Hz; 2 H; CH₂Cl); 2,15-2,23 (m; 1 H; CH); 1,07 (d; ³J_{H-H} = 6,97 Hz; 3 H; CH₃). ¹³C {¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 47,06 (s; CH₂Cl); 37,56 (s; CH); 15,69 (s; CH₃).

C₄H₈Cl₂ (122,252 g/mol)

4.2.1.2 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (49)

Literatur: [293]

In einem Zweihalskolben wurden 41,66 g (0,400 mol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (48) und 2,37 g (8,50 mmol) Triphenylphosphanoxid eingewogen und auf 130°C bis zur homogenen Schmelze erhitzt. Danach wurde die Temperatur langsam auf 80°C gesenkt, wobei bei etwa 100°C einige Tropfen Thionylchlorid zugegeben wurden um die Reaktionsmischung flüssig zu halten. Danach erfolgte die Zugabe von 41,00 g (0,345 mol) Thionylchlorid innerhalb von zwei Stunden. Das



Reaktionsgemisch wurde auf 100°C erwärmt und weitere 78,00 g (0,656 mol) Thionylchlorid innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Anschließend wurde die Lösung für drei Stunden bei 130°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur vorsichtig mit Wasser versetzt. Zum Reaktionsgemisch wurde langsam Natriumhydrogencarbonat bis zur neutralen Reaktion zugegeben, die Mischung zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde in Vakuum entfernt und der Rückstand unter Normaldruck destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 145 bis 149°C erhalten werden konnte.

Ausbeute: 48,10 g (0,341 mol; 85,3%)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 3,45 (s; 4 H; CH₂Cl); 1,07 (s; 6 H; CH₃). ¹³C {¹H}

NMR (50 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 51,91 (s; CH₂Cl); 37,29 (s; CCH₃); 23,39 (s; CH₃).

DEI-MS: *m/z* = 91 [M-CH₂Cl]⁺.

C₅H₁₀Cl₂ (141,039 g/mol)

4.2.1.3 2-Methyl-1,2,3-tris(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (53), 2-Hydroxy-methyl-2-methyl-1,3-bis(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (51) und 1,2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (52)

Literatur: [241]

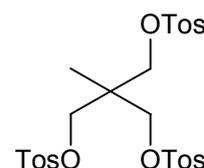
In einem Schlenkgefäß wurden 2,36 g (19,67 mmol) 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol (50) eingewogen und in 50 ml trockenem Pyridin gelöst. Die Lösung wurde mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf eine Temperatur von etwa -5°C gekühlt und unter Rühren 7,50 g (39,34 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in kleinen Portionen innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch weitere zwei Tage gerührt und die Reaktionsmischung in eiskalte zehnpromzentige Salzsäure gegossen. Daraus wurde das Rohprodukt durch dreimalige Extraktion mit CH₂Cl₂, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum gewonnen. Aufgereinigt wurde das Gemisch durch Säulenchromatografie (Eluent: CH₂Cl₂, gefolgt von CH₂Cl₂/Aceton 5:1), wobei neben dem gewünschten Produkt das Mono- und Tritosyl-Derivat isoliert werden konnte.

2-Methyl-1,2,3-tris(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (53)

Ausbeute: 60 mg farbloses Öl (0,103 mmol; 0,5%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 7,67 (d; ³J_{H-H} = 8,31 Hz; 6 H; SCCH); 7,32 (d; ³J_{H-H} = 8,16 Hz; 6 H; CHCCH₃); 3,73 (s; 6 H; CH₂OS); 2,43 (s; 9 H; CHCCH₃); 0,86 (s;

3 H; CH_2CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 145,34$ (s; CHCCH_3); 131,83 (s; SC); 130,03 (s; CHCCH_3); 127,85 (s; SCCH); 69,69 (s; CH_2OS); 39,35 (s; CCH_2O); 21,62 (s; CHCCH_3); 16,02 (s; CH_2CCH_3). DEI-MS: $m/z = 583$ $[\text{M}+\text{H}]^+$; 411 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]^+$; 155 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

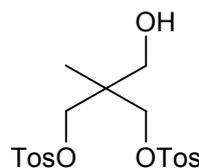


$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}_3$ (582,706 g/mol)

2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-bis(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (51)

Ausbeute: 1,92 g weißer Feststoff (4,48 mmol; 22,8%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 7,71$ (d; $^3J_{\text{H-H}} = 8,30$ Hz; 4 H; SCCH); 7,33 (d; $^3J_{\text{H-H}} = 8,26$ Hz; 4 H; CHCCH_3); 3,87 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 9,80$ Hz; 2 H; CH_2OS); 3,82 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 9,85$ Hz; 2 H; CH_2OS);



3,41 (s; 2 H; CH_2OH); 2,43 (s; 6 H; CHCCH_3); 1,88 (s; 1 H; OH); 0,87 (s; 3 H; CH_2CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 145,17$ (s; CHCCH_3); 132,22 (s; SC); 129,97 (s; CHCCH_3); 127,85 (s; SCCH); 71,01 (s; CH_2OS); 63,63 (s; CH_2OH); 40,71 (s; CCH_2OH); 21,63 (s; CHCCH_3); 15,96 (s; CH_2CCH_3). DEI-MS: $m/z = 429$ $[\text{M}+\text{H}]^+$; 257 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]^+$; 226 $[\text{257}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$; 155 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2]^+$; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}_2$ (428,520 g/mol)

EA für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}_2$:

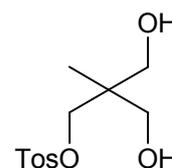
ber.: C 53,25; H 5,65; S 14,97

gef.: C 53,46; H 5,64; S 15,25

1,2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (52)

Ausbeute: 2,14 g weißer Feststoff (7,80 mmol; 39,7%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 7,77$ (d; $^3J_{\text{H-H}} = 8,28$ Hz; 2 H; SCCH); 7,33 (d; $^3J_{\text{H-H}} = 8,08$ Hz; 2 H; CHCCH_3); 4,04 (s; 2 H; CH_2OS); 3,50 – 3,59 (m; 4 H; CH_2OH); 2,52 (s; 2 H; OH); 2,43 (s; 3 H; CHCCH_3);



0,79 (s; 3 H; CH_2CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 145,04$ (s; CHCCH_3); 132,52 (s; SC); 129,94 (s; CHCCH_3); 127,87 (s; SCCH); 72,36 (s; CH_2OS); 67,00 (s; CH_2OH); 40,78 (s; CCH_2OH); 21,62 (s; CHCCH_3); 16,37 (s; CH_2CCH_3). DEI-MS: $m/z = 275$ $[\text{M}+\text{H}]^+$; 257 $[\text{M}-\text{OH}]^+$; 103 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]^+$; 91 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

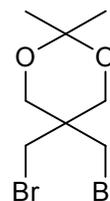
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ (274,333 g/mol)

4.2.1.4 5,5-Bis(brommethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (56)

Literatur: [302]

In einem Einhalskolben wurden 40,00 g (153 mmol) 2,2-Bis(brommethyl)-1,3-propandiol (55) eingewogen und in 200 mL Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 0,5 mL

Phosphorsäure (85%) und 15 mL Aceton wurde das entstehende Reaktionswasser mittels eines Wasserabscheiders unter Rückfluss innerhalb von zwei Stunden entfernt. Anschließend wurden erneut 10 mL Aceton zugegeben und für weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt bis kein Wasser mehr im Destillat vorhanden war. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel fast vollständig im Vakuum entfernt. Zu dieser Lösung wurden 50 mL Hexan gegeben und bei -80°C gelagert, wodurch sich das gewünschte Produkt als farblose Kristalle abschied. Diese wurden über eine Glasfritte abfiltriert und mit kaltem Hexan gewaschen.



Ausbeute: 43,36 g (144 mmol; 93,8%)

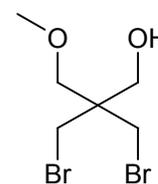
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,77 (s; 4 H; OCH₂); 3,55 (s; 4 H; CH₂Br); 1,39 (s; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 98,88 (s; CCH₃); 64,85 (s; OCH₂); 37,71 (s; CCH₂Br); 35,83 (s; CH₂Br); 23,41 (s; CH₃).

C₈H₁₄Br₂O₂ (302,004 g/mol)

4.2.1.5 1,3-Dibrom-2-methoxymethyl-2-hydroxymethyl-propan (57)

Literatur: [306]

Zu einer Lösung von 3,04 g (11,61 mmol) 2,2-Bis(bromomethyl)-1,3-propandiol (**55**) in 30 mL trockenem THF wurden bei 0°C unter Stickstoffatmosphäre 464 mg einer 60%igen Natriumhydridsuspension in Mineralöl (NaH: 279 mg; 11,61 mmol) zugegeben, für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und 1,70 g (12,00 mmol) Methyljodid zugetropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ suspendiert und der unlösliche Feststoff abfiltriert. Mittels Einengen der Lösung und destillativer Aufreinigung (0,3 mbar; 70 - 90°C konnte ein farbloses Öl erhalten werden, welcher für nachfolgende Synthesen eine ausreichende Reinheit aufwies.



Ausbeute: 1,87 g (Rohprodukt)

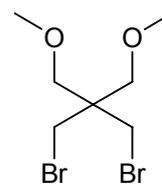
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 22°C): δ = 3,68 (d; ³J_{H-H} = 4,37 Hz; 2 H; CH₂OH); 3,57 (s; 4 H; CH₂Br); 3,45 (s; 2 H; CH₂OCH₃); 3,35 (s; 3 H; OCH₃); 2,41-2,31 (m; 1 H; OH). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 22°C): δ = 73,63 (s; CH₂OCH₃); 64,23 (s; CH₂OH); 59,55 (s; OCH₃); 44,02 (s; CCH₂); 34,96 (s; CH₂Br).

C₆H₁₂Br₂O₂ (275,966 g/mol)

4.2.1.6 1,3-Dibrom-2,2-bis(methoxymethyl)-propan (58)

Literatur: [307,308,404]

Zu einer intensiv gerührten Lösung aus Methyljodid (19,51 g; 137,4 mmol) und 2,2-Bis(brommethyl)-1,3-propandiol (**55**; 4,00 g; 15,27 mmol) in 50 ml DMSO wurde unter Kühlung 7,71 g (137,4 mmol) fein gepulvertes KOH



zugegeben, sodass die Temperatur 60°C nicht überstieg. Nach zwei Stunden Rühren bei 60°C und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL Wasser versetzt und anschließend dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde destillativ aufgereinigt (0,6 mbar; 48 - 53°C), wobei ein farbloses Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 3,49 g (12,03 mmol; 78,8%)

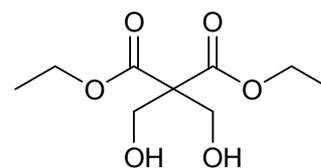
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,46 (s; 4 H; CH₂Br); 3,35 (s; 4 H; OCH₂); 3,31 (s; 6 H; OCH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 71,36 (s; OCH₂); 59,33 (s; OCH₃); 44,08 (s; CCH₂); 35,12 (s; CH₂Br).

C₇H₁₄Br₂O₂ (289,993 g/mol)

4.2.1.7 2,2-Bis(hydroxymethyl)-malonsäurediethylester (60)

Literatur: [315]

Die Verbindung wurde nach Vorschrift aus 80,0 g (0,50 mol) Malonsäurediethylester (**59**), 81,1 g (1,00 mol) einer 37%igen Formaldehydlösung und 4,50 g (44,9 mmol) KHCO₃ synthetisiert.



Es folgte ein weiterer Aufreinigungsschritt durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Toluol und Hexan (1:1).

Ausbeute: 79,0 g (0,359 mol; 71,8%)

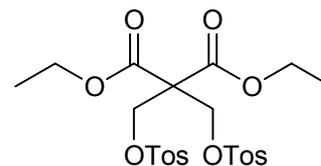
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 27°C): δ = 4,22 (q; ³J_{H-H} = 7,12 Hz; 4 H; CH₂CH₃); 4,07 (s; 4 H; CH₂OH); 2,88 (s; 2 H; OH); 1,25 (t; ³J_{H-H} = 7,13 Hz; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 27°C): δ = 169,48 (s; C=O); 63,91 (s; CH₂CH₃); 61,85 (s; CH₂OH); 61,00 (s; CCH₂OH); 13,95 (s; CH₃).

C₉H₁₆O₆ (220,220 g/mol)

4.2.1.8 2,2-Bis(toluen-4-sulfonyloxymethyl)-malonsäurediethylester (61)

Literatur: [314]

Die Substanz wurde nach der Vorschrift von TEUBER und CHRISTOPHERSEN aus 3,30 g (15,00 mmol) 2,2-Bis(hydroxymethyl)-malonsäurediethylester (60) und 6,59 g (34,57 mmol)



Toluolsulfonsäurechlorid synthetisiert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,27 g (9,97 mmol; 66,5%)

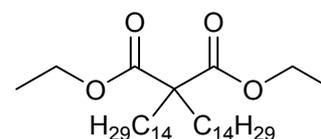
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): δ = 7,70 (d; $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,31 Hz; 4 H; SCCH); 7,32 (d; $^3J_{\text{H-H}}$ = 8,19 Hz; 4 H; CHCCH₃); 4,39 (s; 4 H; CH₂OS); 4,07 (q; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,14 Hz; 4 H; CH₂CH₃); 2,42 (s; 3 H; CCH₃); 1,13 (t; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,13 Hz; 6 H; CH₂CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): δ = 164,97 (s; C=O); 145,31 (s; CCH₃); 131,86 (s; SC); 129,96 (s; CHCCH₃); 127,94 (s; SCCH); 66,10 (s; CH₂OS); 62,67 (s; CH₂CH₃); 52,29 (CCH₂O); 21,61 (s; CCH₃); 13,68 (s; CH₂CH₃). DEI-MS: m/z = 529 [M+H]⁺; 528 [M]⁺; 483 [M-OEt]⁺; 357 [M-C₇H₇SO₃]⁺; 155 [C₇H₇SO₂]⁺; 91 [C₇H₇]⁺.

C₂₃H₂₈O₁₀S₂ (528,592 g/mol)

4.2.1.9 2,2-Bis(tetradecyl)-malonsäurediethylester (62)

Literatur: [318]

In einem Zweihalskolben wurden unter Argonatmosphäre 7,00 g (43,7 mmol) Malonsäurediethylester (59) und 30,00 g



(108,2 mmol) 1-Bromtetradecan in 100 mL trockenem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde in der Siedehitze langsam eine aus 2,01 g (87,4 mmol) Natrium und 50 mL Ethanol hergestellte Natriumethanolatlösung zugetropft und die Reaktionsmischung für weitere 24 Stunden bei einer Temperatur von 70°C gerührt. Nach Entfernen des Hauptteils des Lösungsmittels im Vakuum wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung mit Wasser versetzt, dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus einem Methanol-Ethanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert und lieferte einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 18,12 g (32,8 mmol; 75,0%)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 27°C): δ = 4,14 (q; $^3J_{\text{H-H}}$ = 7,10 Hz; 4 H; OCH₂); 1,79-1,89 (m; 4 H; CCH₂CH₂); 1,01-1,35 (m; 54 H; CH₂ AK und OCH₂CH₃); 0,79-0,91 (m; 6 H; CH₂CH₂CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3 , 27°C): δ = 172,01 (s; C=O); 60,84 (s;

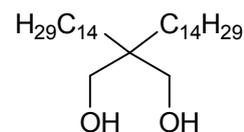
OCH₂); 57,53 (s; CC=O); 32,08 (s; CCH₂CH₂); 31,91 (s; CH₂CH₂CH₃); 29,20-29,93 (m; 9 CH₂ AK); 23,87 (s; CCH₂CH₂); 22,66 (s; CH₂CH₂CH₃); 14,08 (m; CH₂CH₂CH₃ und OCH₂CH₃). DEI-MS: m/z = 553 [M]⁺; 507 [M-OC₂H₅]⁺; 479 [M-C(O)OC₂H₅]⁺; 356 [M-C₁₄H₂₈].

C₃₅H₆₈O₄ (552,912 g/mol)

4.2.1.10 15,15-Bis(hydroxymethyl)-nonacosan (63)

Literatur: [318,321]

In einem Zweihalskolben wurden 893 mg (23,5 mmol) LiAlH₄ in 100 mL trockenem THF unter Argonatmosphäre suspendiert und zu



dieser Suspension eine Lösung von 10,01 g (18,1 mmol) 2,2-Bis(tetradecyl)-malonsäurediethylester (**62**) in 30 mL trockenem THF langsam bei einer Temperatur von 0°C zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung wurde vorsichtig Wasser gegeben, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Dabei wurde das gewünschte Produkt als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6,79 g (14,5 mmol; 80,0%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,53 (s; 4 H; CH₂OH); 2,52 (s; 2 H; OH); 1,13-1,32 (m; 52 H; CH₂ AK); 0,83-0,89 (m; 6 H; CH₃). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 69,40 (s; CH₂OH); 40,96 (s; CCH₂OH); 31,92 (s; CH₂CH₂CH₃); 30,74 (s; CH₂ AK); 30,59 (s; CCH₂CH₂); 29,57-29,79 (m; 7 CH₂ AK); 29,37 (s; CH₂ AK); 22,84 (s; CCH₂CH₂); 22,69 (s; CH₂CH₃); 14,10 (s; CH₂CH₃). DEI-MS: m/z = 469 [M]⁺; 451 [M-H₂O]⁺; 438 [M-CH₂OH]⁺; 420 [451-CH₂OH].

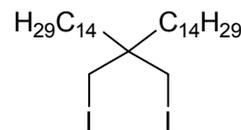
C₃₁H₆₄O₂ (468,839 g/mol)

4.2.1.11 15,15-Bis(iodmethyl)-nonacosan (64)

Literatur: [321]

In einem Zweihalskolben wurden 3,50 g (7,46 mmol) 15,15-Bis(hydroxymethyl)-nonacosan (**63**) unter Argonatmosphäre in 150 mL trockenem THF gelöst und anschließend 5,69 g (22,40 mmol) Iod, 5,88 g (22,40 mmol) Triphenylphosphan und 2,03 g

(29,86 mmol) Imidazol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 23 Stunden unter Rückfluss gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer gesättigten Na_2SO_3 -Lösung versetzt, dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum erhaltene Rückstand wurde säulenchromatografisch (Eluent: Hexan) aufgereinigt und das gewünschte Produkt als farbloses Öl erhalten.



Ausbeute: 3,85 g (5,60 mmol; 75,0%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,17$ (s; 4 H; CH_2I); 1,33-1,39 (m; 4 H; CCH_2CH_2); 1,21-1,32 (m; 44 H; CH_2 AK); 1,09-1,19 (m; CCH_2CH_2); 0,83-0,89 (m; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 37,61$ (s; CCH_2I); 34,30 (s; CCH_2CH_2); 31,94 (s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30,01 (s; CH_2 AK); 29,55-29,77 (m; 6 CH_2 AK); 29,42 (s; CH_2 AK); 29,38 (s; CH_2 AK); 24,12 (s; CCH_2CH_2); 22,70 (s; CH_2CH_3); 18,99 (s; CH_2I); 14,13 (s; CH_2CH_3). DEI-MS: $m/z = 688$ $[\text{M}]^+$; 561 $[\text{M}-\text{I}]^+$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{I}_2$ (688,633 g/mol)

4.2.1.12 15,15-Bis(acetylthiomethyl)-nonacosan (65) und 15-Iodmethyl-15-acetylthiomethyl-nonacosan (66)

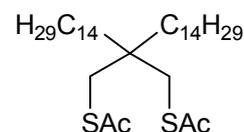
In einem Schlenkgefäß wurden 3,00 g (4,36 mmol) 15,15-Bis(iodmethyl)-nonacosan (64) in 20 ml trockenem THF unter Argonatmosphäre gelöst und 2,00 g (17,51 mmol) Kaliumthioacetat zugegeben. Nach fünf Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde zu dem Reaktionsgemisch Wasser gegeben und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das dabei anfallende gelbe Öl wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Ein anderer Ansatz, bei dem die Reaktionszeit nur zwei Tage betrug, lieferte nicht das gewünschte Produkt. Bei diesem konnte das einfach substituierte Derivat als Hauptprodukt identifiziert werden.

15,15-Bis(acetylthiomethyl)-nonacosan (65)

Ausbeute: 1,94 g (3,31 mmol; 76,0%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 2,90$ (s; 4 H; SCH_2); 2,30 (s; 6 H; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$); 1,10-1,31 (m; 52 H; CH_2 AK); 0,82-0,88 (m; 6 H; CH_2CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 195,15$ (s; $\text{C}=\text{O}$); 39,56 (s; CCH_2S); 36,00 (s; SCH_2); 35,87 (s; CCH_2CH_2); 31,91 (s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30,68 (s;



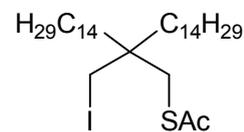
C(O)CH₃); 30,16 (s; CH₂ AK); 29,56-29,72 (m; 6 CH₂ AK); 29,43 (s; CH₂ AK); 29,35 (s; CH₂ AK); 23,16 (s; CCH₂CH₂); 22,67 (s; CH₂CH₃); 18,70 (s; CH₂I); 14,10 (s; CH₂CH₃). DEI-MS: $m/z = 586 [M]^+$; 541 [M-C₂H₄O]⁺; 499 [M-2C₂H₃O]⁺.

C₃₅H₆₈O₂S₂ (585,043 g/mol)

15-Iodmethyl-15-acetylthiomethyl-nonacosan (66)

Ausbeute: 1,43 g (2,44 mmol; 56,0%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,11 (s; 2 H; CH₂I); 2,96 (s; 2 H; SCH₂); 2,31 (s; 3 H; C(O)CH₃); 1,09-1,34 (m; 52 H; CH₂ AK);



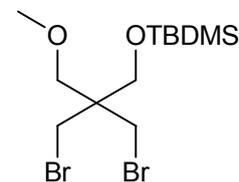
0,82-0,89 (m; 6 H; CH₂CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 194,81 (s; C=O); 38,74 (s; CCH₂I); 35,63 (s; SCH₂); 35,57 (s; CCH₂CH₂); 31,91 (s; CH₂CH₂CH₃); 30,71 (s; C(O)CH₃); 30,05 (s; CH₂ AK); 29,53-29,73 (m; 6 CH₂ AK); 29,42 (s; CH₂ AK); 29,35 (s; CH₂ AK); 23,37 (s; CCH₂CH₂); 22,69 (s; CH₂CH₃); 18,70 (s; CH₂I); 14,10 (s; CH₂CH₃). DEI-MS: $m/z = 638 [M+H]^+$; 509 [M-I]⁺; 467 [M-I-C₂H₃O]⁺.

C₃₃H₆₅IOS (636,838 g/mol)

4.2.1.13 2,2-Bis(brommethyl)-1-^tbutyldimethylsilyloxymethyl-3-methoxymethylpropan (76)

Literatur: [405]

In einem Schlenkgefäß wurden 1,00 g des aus der Synthese des 2-Methoxymethyl-2-hydroxymethyl-1,3-dibrompropans (57) isolierten Produktgemisches und 1,64 g (10,87 mmol) TBDMSCl unter Stick-



stoffatmosphäre eingewogen, in 10 mL DMF gelöst und anschließend 2,45 g (36,00 mmol) Imidazol bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde fünf Tage gerührt, mit Wasser (30 mL) versetzt und dreimal mit Hexan extrahiert. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser und Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Eluent: CH₂Cl₂/Hexan 1:1) aufgereinigt, wobei ein farbloses Öl anfiel.

Ausbeute: 410 mg (16,9%; bezogen auf 2,2-Bis(brommethyl)-1,3-propan diol)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,57 (s; 2 H; SiOCH₂); 3,46 (s; 4 H; CH₂Br); 3,36 (s; 2 H; OCH₂); 3,32 (s; 3 H; OCH₃); 0,88 (s mit ²⁹Si-Satelliten; ³J_{H-Si} = 5,90 Hz; 9 H; CCH₃); 0,05 (s mit ²⁹Si-Satelliten; ²J_{H-Si} = 5,85 Hz; 6 H; SiCH₃). ¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 71,19 (s; CH₂OCH₃); 61,93 (s; SiOCH₂); 59,32 (s; OCH₃); 44,92 (s; CCH₂); 35,09 (s; CH₂Br); 25,79 (s; CCH₃); 18,20 (s mit ²⁹Si-Satelliten; ¹J_{C-Si} = 66,9 Hz; SiC); -5,61 (s mit ²⁹Si-Satelliten; ¹J_{C-Si} = 67,0 Hz; SiCH₃).

$C_{12}H_{26}Br_2O_2Si$ (390,227 g/mol)

EA für $C_{12}H_{26}Br_2O_2Si \cdot 1/10 C_6H_{14}$: ber.: C 37,94; H 6,92

gef.: C 37,92; H 6,69

4.2.1.14 5-Brommethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (82) und 5,5-Bis(acetylthiomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (83)

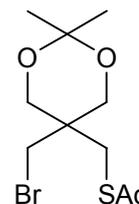
Literatur: [324]

In einem Schlenkgefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 5,00 g (16,56 mmol) 5,5-Bis(brommethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**56**) eingewogen und in 40 mL trockenem THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,89 g (15,56 mmol) einer Kaliumthioacetatlösung (frisch hergestellt durch Reaktion einer äquimolaren Menge an KOH und Thioessigsäure in 20 mL Ethanol) und das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gefolgt von drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Wasserzugabe zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung und dreimaliger Extraktion mit CH_2Cl_2 , Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser und Trocknen mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch aufgereinigt (Eluent: CH_2Cl_2 /Hexan 5:1). Neben dem gewünschten Produkt (hellgelbes Öl) konnte auch das doppelt substituierte Dithioacetat-Derivat als gelber Feststoff isoliert werden.

5-Brommethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (82)

Ausbeute: 1,28 g (4,31 mmol; 26,0%)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 3,74 (d; $^2J_{H-H}$ = 11,92 Hz; 2 H; OCH_2); 3,68 (d; $^2J_{H-H}$ = 11,92 Hz; 2 H; OCH_2); 3,59 (s; 2 H; CH_2Br); 3,01 (s; 2 H; SCH_2); 2,34 (s; 3 H; $C(O)CH_3$); 1,40 (s; 3 H; CH_2OCCH_3); 1,36 (s; 3 H; CH_2OCCH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 194,52 (s; $C=O$); 98,57 (s; OCO); 65,04 (s; OCH_2); 37,32 (s; CCH_2); 37,01 (s; CH_2Br); 31,28 (s; SCH_2); 30,58 (s; $C(O)CH_3$); 26,21 (s; CH_2OCCH_3); 20,82 (s; CH_2OCCH_3). DEI-MS: m/z = 297 $[M+H]^+$.



$C_{10}H_{17}BrO_3S$ (297,209 g/mol)

EA für $C_{10}H_{17}BrO_3S$:

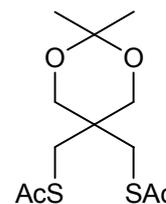
ber.: C 40,41; H 5,77; S 10,79; Br 26,88

gef.: C 40,75; H 5,78; S 11,32; Br 26,46

5,5-Bis(acetylthiomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (83)

Ausbeute: 0,46 g (1,57 mmol; 9,5%)

 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,62$ (s; 4 H; OCH_2); 3,05 (s; 4 H; SCH_2); 2,33 (s; 6 H; C(O)CH_3); 1,37 (s; 6 H; CH_2OCCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 194,78$ (s; C=O); 98,41 (s; OCO); 65,81 (s; OCH_2); 36,88 (s; CCH_2); 31,46 (s; SCH_2); 30,59 (s; C(O)CH_3); 23,61 (s; CH_2OCCH_3). DEI-MS: $m/z = 293$ $[\text{M}+\text{H}]^+$; 249 $[\text{M}-\text{COCH}_3]^+$.

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ (292,415 g/mol)

4.2.1.15 5-Selenocyanatomethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (84)

Literatur: [324]

In einem Schlenkgefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,08 g (7,50 mmol) KSeCN vorgelegt und in 40 mL trockenem Aceton gelöst. Dazu wurde das in ebenfalls in Aceton gelöste 5-Brommethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**82**; 1,12 g; 3,75 mmol) gegeben

und drei Tage unter Rückfluss gerührt. Zur Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur Wasser gegeben, dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine säulenchromatografische Aufreinigung mit CH_2Cl_2 als Eluent lieferte das gewünschte Produkt als grau-weißen Feststoff.

Ausbeute: 460 mg (1,43 mmol; 38,1%)

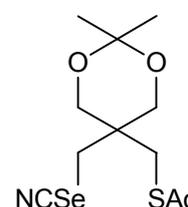
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,77$ (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,96$ Hz; 2 H; OCH_2); 3,70 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,96$ Hz; 2 H; OCH_2); 3,11 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 14,40$ Hz; 2 H; CH_2Se); 3,07 (s; 2 H; CH_2S); 2,35 (s; 3 H; C(O)CH_3); 1,39 (s; 3 H; CH_2OCCH_3); 1,39 (s; 3 H; CH_2OCCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 196,13$ (s; C=O); 103,25 (s; SeCN); 98,83 (s; OCO); 66,17 (s; OCH_2); 37,36 (s; CCH_2Se); 33,74 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{Se-C}} = 59,7$ Hz; CH_2Se); 31,48 (s; SCH_2); 30,57 (s; C(O)CH_3); 23,92 (s; CH_2OCCH_3); 22,97 (s; CH_2OCCH_3). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 140,27$ (s; SeCN). DEI-MS: $m/z = 324$ $[\text{M}+\text{H}]^+$; 297 $[\text{M}-\text{CN}]^+$.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{SSe}$ (322,283 g/mol)

 EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{SSe}$:

ber.: C 40,99; H 5,32; N 4,35; S 9,95

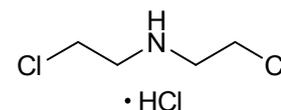
gef.: C 42,21; H 5,47; N 4,31; S 10,47



4.2.1.16 Bis-(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid (86)

Literatur: [364]

Die Substanz wurde nach Vorschrift aus 25,90 g (246 mmol) Bis-(2-hydroxyethyl)amin (85) und 45,00 g (378 mmol) Thionylchlorid synthetisiert. Es wurde ein weißer kristalliner Feststoff erhalten.



Ausbeute: 17,38 g (97 mmol; 51,5%)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 24°C): δ = 9,78 (s; 2 H; NH_2); 3,93 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 6,50$ Hz; 4 H; CH_2Cl); 3,33 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 6,50$ Hz; 4 H; NCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 24°C): δ = 47,98 (s; NCH_2); 39,09 (s; CH_2Cl). DEI-MS: m/z = 142 $[\text{M}+\text{H}]^+$; 106 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; 92 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}$ (178,488 g/mol)

4.2.2 Schwefelhaltige Liganden

4.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 1,2-Dithiolan-Derivate (AAV 1)

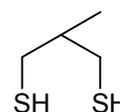
Literatur: [289,290,291]

In einem Schlenkgefäß werden unter Stickstoffatmosphäre ein Äquivalent gepulvertes $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und ein Äquivalent fein gepulverter elementarer Schwefel eingewogen und in DMF suspendiert (3 mL pro mmol). Zu dieser Suspension wird ein Äquivalent des in DMF gelösten Dibromids oder Ditosylats (5 mL pro mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für drei Tage bei 80 bis 85°C gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur in Wasser gegossen. Anschließend wird dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rückstand wird einer säulenchromatografischen Aufreinigung unterzogen.

4.2.2.2 2-Methyl-1,3-propandithiol (35)

Literatur: [290,291]

In einem Zweihalskolben wurden 33,63 g (0,14 mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 4,49 g (0,14 mol) elementarer Schwefel eingewogen, sekuriert und in 200 mL DMF suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 17,78 g (0,14 mol) 1,3-Dichlor-2-



methylpropan (**47**), die Reaktionsmischung wurde langsam auf 130°C erwärmt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser zur erkalteten Reaktionsmischung wurde dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 200 mL Ethanol, welchem 20 mL Wasser zugesetzt wurden, aufgenommen. Dazu wurde innerhalb von zwei Stunden insgesamt 6,00 g (0,159 mol) NaBH₄ in vier Portionen zugegeben, eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach Extraktion mit Pentan, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt erhalten, welches destillativ aufgereinigt wurde (Sdp. 58-62°C bei 6,2 mbar; farblose Flüssigkeit).

Ausbeute: 12,6 g (0,103 mol; 73,6%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 2,49-2,63 (m; 4 H; CH₂SH); 1,70-1,82 (m; 1 H; CH); 1,23 (t; ³J_{H-H} = 8,40 Hz; 2 H; SH); 1,01 (d; ³J_{H-H} = 6,72 Hz; 3 H; CH₃). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 38,46 (s; CH); 29,27 (s; CH₂SH); 17,72 (s; CH₃).
DEI-MS: *m/z* = 122 [M]⁺.

C₄H₁₀S₂ (122,252 g/mol)

4.2.2.3 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (**36**)

Literatur: [295,296,297]

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte nach AAV 1 aus 3,00 g (21,27 mmol) 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (**49**), 5,11 g (21,27 mmol) Na₂S • 9 H₂O und 682 mg (21,27 mmol) elementarem Schwefel. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: Hexan) des Rohproduktes wurde ein gelbes Öl erhalten.



Ausbeute: 860 mg (6,41 mmol; 30,1%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 2,85 (s; 4 H; SCH₂); 1,22 (s; 6 H; CH₃). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 51,33 (s; SCH₂); 47,31 (s; CCH₃); 27,03 (s; CH₃).
DEI-MS: *m/z* = 134 [M]⁺.

C₅H₁₀S₂ (134,263 g/mol)

4.2.2.4 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (**37**) und 6-Hydroxymethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrathiepan (**54**)

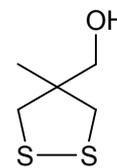
Die Herstellung der Substanz erfolgte nach AAV 1 aus 360 mg (1,50 mmol) Na₂S • 9 H₂O, 48 mg (1,50 mmol) Schwefel und 643 mg (1,50 mmol) 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-

bis(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (**51**). Nach säulenchromatografischer Reinigung (Eluent: CH_2Cl_2) wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Eine weitere Fraktion konnte als 6-Hydroxymethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrathiepan (**54**) identifiziert werden.

4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (**37**)

Ausbeute: 65 mg (0,43 mmol; 28,8%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,54$ (s; 2 H; CH_2OH); 3,03 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,45$ Hz; 2 H; CH_2S); 2,78 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,45$ Hz; 2 H; CH_2S); 2,34 (s; 1 H; OH); 1,21 (s; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 68,14$ (s; CH_2OH); 52,54 (s; CCH_2); 47,38 (s; CH_2S); 22,78 (s; CH_3). DEI-MS: $m/z = 150$ $[\text{M}]^+$.



$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (150,262 g/mol)

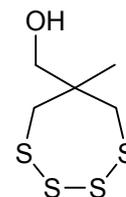
EA für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}_2$:

ber.: C 39,97; H 6,71; S 42,68

gef.: C 40,16; H 6,78; S 42,73

6-Hydroxymethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrathiepan (**54**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,59$ (s; 2 H; CH_2OH); 3,03 (d; 2 H; $^2J_{\text{H-H}} = 9,22$ Hz; SCH_2); 2,85 (d; 2 H; $^2J_{\text{H-H}} = 9,22$ Hz; SCH_2); 1,80 (s; 1 H; OH); 1,26 (s; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 69,84$ (s; CH_2OH); 45,16 (s; CCH_2OH); 33,05 (SCH_2); 24,75 (s; CH_3). DEI-MS: $m/z = 214$ $[\text{M}]^+$; 182 $[\text{M-S}]^+$; 150 $[\text{M-2S}]^+$; 118 $[\text{M-3S}]^+$.

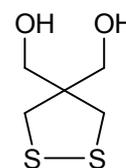


$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}_4$ (214,392 g/mol)

4.2.2.5 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**)

Literatur: [301,303]

Zu einer gut gerührten ethanolischen Lösung (30 mL) von 5,5-Bis(brommethyl)-2,2-dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan, welches nach Vorschrift von GROPEANU aus 2,00 g (6,62 mmol) 5,5-Bis(brommethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**56**), 0,64 g (19,87 mmol) Schwefel und 1,11 g (19,87 mmol) NaOH hergestellt wurde, wurden 20 mL Wasser und anschließend 1 mL konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde der Hauptteil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und der wässrige Rückstand fünfmal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde aus CHCl_3 umkristallisiert, wobei ein schwach gelber kristalliner Feststoff erhalten wurde.



Ausbeute: 560 mg (3,368 mmol; 50,9%)

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 24°C): δ = 4,88 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 5,39$ Hz; 2 H; OH); 3,41 (d; $^3J_{\text{H-H}} = 5,22$ Hz; 4 H; CH_2OH); 2,90 (s; 4 H; SCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, DMSO- d_6 , 24°C): δ = 62,96 (s; CH_2OH); 58,69 (s; CCH_2); 43,68 (s; SCH_2). DEI-MS: $m/z = 166$ $[\text{M}]^+$; 149 $[\text{M-OH}]^+$.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (166,262 g/mol)

EA für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$:

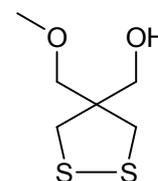
ber.: C 36,12; H 6,06; S 38,57

gef.: C 36,15; H 6,06; S 37,29

4.2.2.6 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (39)

Literatur: [310]

Die Synthese erfolgte nach AAV 1 aus 1,20 g (5,00 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 160 mg (5,00 mmol) Schwefel und 828 mg (3,00 mmol) des aus der Synthese des 1,3-Dibrom-2-methoxymethyl-2-hydroxymethyl-propans (57)



erhaltenen Produktgemisches. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (CH_2Cl_2 , Gradient zu $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 10:1) konnte ein gelber Feststoff erhalten werden. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung der Substanz in Toluol bei -24°C erhalten.

Ausbeute: 144 mg (0,80 mmol; 26,6%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): δ = 3,66 (d; $^3J_{\text{H-H}} = 5,43$ Hz; 2 H; CH_2OH); 3,45 (s; 2 H; CH_2OCH_3); 3,36 (s; 3 H; OCH_3); 2,95 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12,08$ Hz; 2 H; SCH_2); 2,89 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 12,08$ Hz; 2 H; SCH_2); 2,67 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 5,58$ Hz; 1 H; OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): δ = 77,21 (s; CH_2OCH_3); 67,41 (s; CH_2OH); 59,51 (s; OCH_3); 56,46 (s; CCH_2); 44,66 (s; SCH_2). DEI-MS: $m/z = 180$ $[\text{M}]^+$; 163 $[\text{M-OH}]^+$; 149 $[\text{M-OCH}_3]^+$.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (180,288 g/mol)

EA für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$:

ber.: C 39,97; H 6,71; S 35,57

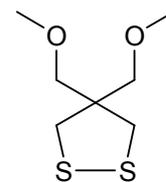
gef.: C 40,08; H 6,74; S 36,70

4.2.2.7 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (40)

Literatur: [308]

Die Synthese erfolgte nach AAV 1 aus 828 mg (3,45 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 111 mg (3,45 mmol) Schwefel und 1,00 g (3,45 mmol) 1,3-Dibrom-2,2-bis(methoxymethyl)-

propan (**58**). Der nach Entfernen des Lösungsmittel im Vakuum erhaltene Rückstand ergab nach säulenchromatografischer Aufreinigung (CH₂Cl₂/Hexan 1:1) ein gelbes Öl.



Ausbeute: 210 mg (1,08 mmol; 31,3%)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,30-3,34 (m; 10 H; OCH₂ und OCH₃); 2,90 (s, SCH₂). ¹³C{¹H} NMR (50 MHz, CDCl₃, 27°C): δ = 74,05 (s; OCH₂); 59,26 (s; OCH₃); 56,25 (s; CCH₂); 44,62 (s; SCH₂). DEI-MS: *m/z* = 194 [M]⁺; 163 [M-OCH₃]⁺; 45 [CH₂OCH₃]⁺.

C₇H₁₄O₂S₂ (194,315 g/mol)

EA für C₇H₁₄O₂S₂:

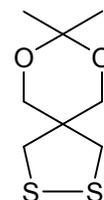
ber.: C 43,27; H 7,26; S 33,00

gef.: C 42,93; H 7,24; S 32,62

4.2.2.8 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (**41**)

Literatur: [303]

In einem Einhalskolben wurden 500 mg (3,01 mmol) 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) in 30 mL Toluol und 3 mL Aceton gelöst, einige Tropfen H₃PO₄ (85%) zugesetzt und unter Rückfluss mittels eines Wasserabscheiders das entstehende Reaktionswasser entfernt. Die toluolische Lösung wurde nach Erkalten mit Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.



Ausbeute: 650 mg

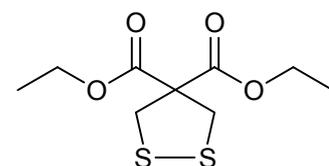
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 3,73 (s; 4 H; CH₂O); 2,95 (s; 4 H; CH₂S); 1,39 (s; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 98,30 (s; OCCH₃); 66,83 (s; CCH₂O); 50,17 (s; CCH₂O); 44,92 (s; CH₂S); 23,54 (s; CH₃).

DEI-MS: *m/z* = 206 [M]⁺; 191 [M-CH₃]⁺.

4.2.2.9 1,2-Dithiolan-4,4-dicarbonsäurediethylester (**42**)

Literatur: [314]

Die Synthese erfolgte nach AAV 1 unter Nutzung von 480 mg (2,00 mmol) Na₂S • 9 H₂O, 64 mg (2,00 mmol) fein gepulvertem Schwefel und 1,04 g (2,00 mmol)



2,2-Bis(toluen-4-sulfonyloxymethyl)-malonsäurediethylester (**61**). Letzteres wurde ohne

vorheriges Lösen in DMF zur Reaktionsmischung gegeben. Eine säulenchromatografische Aufreinigung unter Nutzung von CH₂Cl₂/Hexan im Verhältnis 1:1 lieferte das Produkt als gelbes Öl.

Ausbeute: 140 mg (27,9%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 4,22 (q; ³J_{H-H} = 7,15 Hz; 4 H; CH₂CH₃); 3,64 (s; 4 H; SCH₂); 1,25 (t; ³J_{H-H} = 7,15 Hz; 6 H; CH₂CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 168,77 (s; C=O); 67,30 (s; CCH₂S); 62,48 (s; CH₂CH₃); 45,43 (s; SCH₂); 13,95 (CH₃).

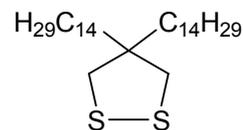
C₉H₁₄O₄S₂ (250,335 g/mol)

4.2.2.10 4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolan (43)

Literatur: [322]

In einem Einhalskolben wurden 750 mg (1,28 mmol)

15,15-Bis(acetylthiomethyl)-nonacosan (**65**) eingewogen und in



60 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 288 mg (5,13 mmol) fein gemörstertes KOH gegeben und drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel in Vakuum entfernt und der Rückstand einer säulenchromatografischen Reinigung (Eluent: Hexan/CH₂Cl₂ 4:1) unterzogen. Dabei wurde ein schwach gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 499 mg (1,00 mmol; 78,0%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 2,68 (s; 4 H; SCH₂); 1,45-1,51 (m; 4 H; CCH₂CH₂); 1,19-1,32 (m; 48 H; CH₂ AK); 0,84-0,89 (m; 6 H; CH₂CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 53,74 (s; CCH₂S); 49,04 (s; CCH₂S); 36,50 (s; CCH₂CH₂); 31,92 (s; CH₂CH₂CH₃); 30,28 (s; CH₂ AK); 29,47-29,79 (m; 7 CH₂ AK); 29,36 (s; CH₂ AK); 24,84 (s; CCH₂CH₂); 22,68 (s; CH₂CH₃); 14,11 (s; CH₂CH₃). DEI-MS: m/z = 498 [M]⁺; 466 [M-S]⁺.

C₃₁H₆₂S₂ (498,954 g/mol)

EA für C₃₁H₆₂S₂ • 2 C₆H₁₄:

ber.: C 76,93; H 13,51; S 9,55

gef.: C 77,06; H 13,16; S 8,76

4.2.2.11 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (44), 4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (45) und Ditetradecyldisulfid (67)

Literatur: [328,329]

In einem Schlenkgefäß wurde 206 mg NaH (8,58 mmol; als 60%ige Suspension in Mineralöl) eingewogen, sekuriert und in 50 mL trockenem DMF suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde auf 0°C im Eisbad gekühlt und portionsweise 713 mg (4,29 mmol) 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) zugegeben. Nach einer Stunde Rühren erfolgte die Zugabe von 2,97 g (10,72 mmol) 1-Bromtetradecan und es wurde für weitere 12 Stunden bei 0°C gerührt. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung wurde mit Hexan versetzt, dreimal mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatografisch aufgetrennt (Eluent: Hexan, Gradient hin zu CH₂Cl₂), wobei das einfach veretherte und das doppelt veretherte Produkt (beide leicht gelbe Feststoffe) isoliert werden konnten.

4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (44)

Ausbeute: 400 mg (1,10 mmol; 25,7%)

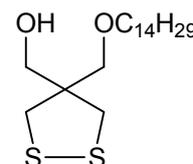
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 3,67 (s; 2 H; CH₂OH); 3,49 (s; 2 H; CCH₂O); 3,43 (t; ³J_{H-H} = 6,56 Hz; 2 H; OCH₂CH₂); 2,96 (d; ²J_{H-H} = 12,07 Hz; 2 H; SCH₂); 2,89 (d; ²J_{H-H} = 12,07 Hz; 2 H; SCH₂); 2,44-2,59 (m; 1 H; OH); 1,49-1,58 (m; 2 H; OCH₂CH₂); 1,17-1,33 (m; 22 H; CH₂ AK); 0,85 (t; ³J_{H-H} = 6,65 Hz; 3 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 75,88 (s; CCH₂O); 72,06 (s; OCH₂CH₂); 68,10 (s; CH₂OH); 56,37 (s; CCH₂O); 44,72 (s; SCH₂); 31,89 (s; CH₂CH₂CH₃); 29,29-29,72 (m; 9 CH₂ AK); 26,06 (s; OCH₂CH₂CH₂); 22,66 (s; CH₂CH₃); 14,10 (s; CH₃). DEI-MS: *m/z* = 362 [M]⁺; 345 [M-OH]⁺; 148 [M-C₁₄H₂₉OH]⁺; 83 [C₆H₁₁]⁺; 71 [C₅H₁₁]⁺; 57 [C₄H₉]⁺; 43 [C₃H₇]⁺; 29 [C₂H₅]⁺.

 C₁₉H₃₈O₂S₂ (362,634 g/mol)

 EA für C₁₉H₃₈O₂S₂ • ¼ C₆H₁₄:

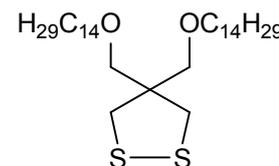
ber.: C 64,09; H 10,89; S 16,69

gef.: C 63,85; H 10,96; S 16,52


4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (45)

Ausbeute: 210 mg (0,376 mmol; 8,8%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 3,40 (t; ³J_{H-H} = 6,53 Hz; 4 H; OCH₂CH₂); 3,36 (s; 4 H; CCH₂O); 2,92 (s; 4 H; SCH₂); 1,47-1,56 (m; 4 H; OCH₂CH₂); 1,19-1,37 (m; 44 H; CH₂ AK); 0,86 (t; ³J_{H-H} = 6,79 Hz; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 71,81 (s; CCH₂O); 71,51 (s; OCH₂CH₂); 56,51 (s; CCH₂O); 44,68 (s; SCH₂); 31,92 (s; CH₂CH₂CH₃); 29,58-29,75 (m;



6 CH₂ AK); 29,53 (s; CH₂ AK); 29,47 (s; CH₂ AK); 29,36 (s; CH₂ AK); 26,17 (s; OCH₂CH₂CH₂); 22,68 (s; CH₂CH₃); 14,12 (s; CH₃). DEI-MS: $m/z = 558$ [M]⁺; 344 [M-C₁₄H₂₉OH]⁺; 97 [C₇H₁₃]⁺; 83 [C₆H₁₁]⁺; 71 [C₅H₁₁]⁺; 57 [C₄H₉]⁺; 43 [C₃H₇]⁺; 29 [C₂H₅]⁺.

C₃₃H₆₆O₂S₂ (559,006 g/mol)

EA für C₃₃H₆₆O₂S₂ • 1/3 C₆H₁₄: ber.: C 71,52; H 12,12; S 10,91

gef.: C 71,53; H 12,25; S 10,67

Ditetradecyldisulfid (67)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20°C): $\delta = 2,66$ (t; ³J_{H-H} = 7,35 Hz; H₂₉C₁₄-S-S-C₁₄H₂₉ 4 H; SCH₂); 1,60-1,69 (m; 4 H; SCH₂CH₂); 1,17-1,43 (m; 44 H;

CH₂ AK); 0,86 (t; ³J_{H-H} = 6,82 Hz; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 20°C): $\delta = 39,17$ (s; SCH₂); 31,92 (s; CH₂CH₂CH₃); 29,56-29,74 (m; 5 CH₂ AK); 29,51 (s; CH₂ AK); 29,36 (s; CH₂ AK); 29,24 (s; CH₂ AK); 28,52 (s; SCH₂CH₂CH₂); 22,69 (s; CH₂CH₃); 14,12 (s; CH₃). DEI-MS: $m/z = 458$ [M]⁺; 262 [M-C₁₄H₂₈]⁺; 229 [M-C₁₄H₂₉S]⁺; 85 [C₆H₁₃]⁺; 71 [C₅H₁₁]⁺; 57 [C₄H₉]⁺; 43 [C₃H₇]⁺; 29 [C₂H₅]⁺.

C₂₈H₅₈S₂ (458,398 g/mol)

4.2.3 Selenhaltige Liganden

4.2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 1,2-Diselenolan-Derivate (AAV 2)

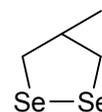
Literatur: [324]

In einem Schlenkgefäß werden drei Äquivalente fein gepulvertes graues Selen und 2,14 Äquivalente NaBH₄ eingewogen und sekuriert. Anschließend wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und Ethanol, welcher mit einigen Tropfen Wasser versetzt wird, unter Stickstoffatmosphäre zugegeben (3 mL pro mmol Selen). Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung langsam bis zum Rückfluss erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Ethanol wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand in DMF (3 mL pro mmol Selen) suspendiert. Dazu wird das ebenfalls in DMF gelöste Dibromid oder Ditosylat (1 mL DMF pro mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für 30 Minuten auf 130 bis 140°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄

getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatografie.

4.2.3.2 4-Methyl-1,2-diselenolan (68)

Die Synthese dieses Diselenolans erfolgte nach AAV 2 aus 381 mg (3,00 mmol) 1,3-Dichlor-2-methylpropan (**47**), 711 mg (9,00 mmol) Selen und 243 mg (6,42 mmol) NaBH₄. Anstelle von CH₂Cl₂ wurde Hexan zur Extraktion genutzt.



Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatografie gereinigt, wobei ebenfalls Hexan als Eluent genutzt wurde. Bis zur Verwendung des Stoffes wurde dieser als Lösung in Pentan gelagert und vor Gebrauch das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 300 mg (1,40 mmol; 46,7%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,29-3,38 (m; 2 H; SeCH₂); 2,99-3,07 (m; 3 H; SeCH₂ und CH); 1,13 (d; ³J_{H-H} = 6,00 Hz; 3 H; CH₃). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 45,99 (s; CH); 38,43 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ¹J_{C-Se} = 65,54 Hz; SeCH₂); 19,30 (s; CH₃). ¹H⁷⁷Se HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 277,26 (s; SeCH₂).

DEI-MS: *m/z* = 216 [M]⁺.

C₄H₈Se₂ (214,026 g/mol)

EA für C ₄ H ₈ Se ₂ • 1/25 C ₆ H ₁₄ :	ber.: C 23,42; H 3,97
	gef.: C 23,40; H 3,92

4.2.3.3 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (69)

Literatur: [295,332,406]

In einem Schlenkgefäß wurden 3,55 g (45,00 mmol) gepulvertes graues Selen und 1,21 g (32,09 mmol) NaBH₄ unter Stickstoff eingewogen und bei 0°C mit 50 mL Ethanol versetzt, langsam erwärmen lassen und 75 Minuten unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 2,12 g (15,00 mmol) 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (**49**) zugegeben und 12 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei keine Reaktion einsetzte. Der Ethanol wurde im Vakuum entfernt, durch 60 mL DMF ersetzt und die Reaktionsmischung erneut für zwei Stunden bei 140°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser versetzt, zweimal mit CHCl₃ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen viermal mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt konnte durch Umkristallisation aus Hexan als rotbraune Kristalle erhalten werden.



Ausbeute: 2,10 g (9,21 mmol; 61,4%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,08$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,59$ Hz; 4 H; SeCH_2); 1,26 (s; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 49,20$ (s; CCH_3); 44,42 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 66,84$ Hz; SeCH_2); 26,51 (s; CH_3). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 278,52$ (s; SeCH_2).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Se}_2$ (227,045 g/mol)

4.2.3.4 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (70) und 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (74)

Die Synthese erfolgte nach AAV 2 aus 237 mg (3,00 mmol) Selen, 81 mg (2,14 mmol) NaBH_4 und 429 mg (1,00 mmol) 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-bis(toluen-4-sulfonyloxy)-propan (**51**). Nach säulenchromatografischer Aufreinigung unter Nutzung von CH_2Cl_2 als Eluent wurde das gewünschte Produkt als brauner Feststoff erhalten. Dieses war jedoch durch 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan verunreinigt.

4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (70)

Ausbeute: 117 mg

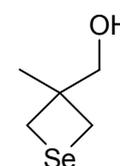
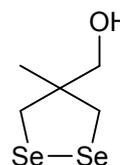
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,62$ (s; 2 H; CH_2OH); 3,25 (d mit ^{77}Se -Satelliten, $^2J_{\text{H-H}} = 10,43$ Hz; $^2J_{\text{H-Se}} = 17,40$ Hz; 2 H, SeCH_2); 3,03 (d mit ^{77}Se -Satelliten, $^2J_{\text{H-H}} = 10,39$ Hz; $^2J_{\text{H-Se}} = 13,86$ Hz; 2 H, SeCH_2); 2,38 (s; 1 H, OH); 1,24 (s; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 68,03$ (s; CH_2OH); 54,13 (s mit ^{77}Se -Satelliten, $^2J_{\text{C-Se}} = 5,9$ Hz; CCH_3); 39,45 (s mit ^{77}Se -Satelliten, $^1J_{\text{C-Se}} = 67,41$ Hz; SeCH_2); 22,11 (s; CH_3). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 279,28$ (s; SeCH_2). DEI-MS: $m/z = 246$ $[\text{M}]^+$; 229 $[\text{M-OH}]^+$; 213 $[\text{M-CH}_2\text{OH}]^+$.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OSe}_2$ (244,052 g/mol)

3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (74)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,52$ (s; 2 H; CH_2OH); 2,94 (d mit ^{77}Se -Satelliten, $^2J_{\text{H-H}} = 8,48$ Hz; $^2J_{\text{H-Se}} = 8,60$ Hz; 2 H, SeCH_2); 2,71 (d mit ^{77}Se -Satelliten, $^2J_{\text{H-H}} = 8,51$ Hz; $^2J_{\text{H-Se}} = 8,60$ Hz; 2 H, SeCH_2); 2,38 (s; 1 H, OH); 1,18 (s; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 70,31$ (s; CH_2OH); 46,05 (s; CCH_3); 25,79 (s; CH_3); 19,94 (s mit ^{77}Se -Satelliten, $^1J_{\text{C-Se}} = 11,84$ Hz; SeCH_2). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 107,83$ (s; SeCH_2). DEI-MS: $m/z = 166$ $[\text{M}]^+$; 149 $[\text{M-OH}]^+$; 135 $[\text{M-CH}_2\text{OH}]^+$.

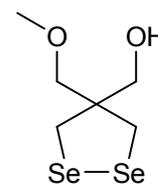
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OSe}$ (165,092 g/mol)



4.2.3.5 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolan (71)

Literatur: [405]

Der erste Teil der Synthese erfolgte nach AAV 2 aus 126 mg NaBH₄ (3,33 mmol), 374 mg (4,74 mmol) fein gepulvertem Selen und 410 mg (1,05 mmol) des TBDMS-geschützten 1,3-Dibrom-2-methoxymethyl-2-



hydroxymethyl-propans (**76**). Das so erhaltene Rohprodukt wurde in 5 mL THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst, mit 1,00 g TBAF · x H₂O versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung konnte das Produkt durch dreimalige Extraktion mit CH₂Cl₂, Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten werden. Die säulenchromatografische Aufreinigung (Eluent: CH₂Cl₂/Aceton 5:1) lieferte ein rotbraunes Öl als Produkt.

Ausbeute: 125 mg (0,46 mmol; 43,8%)

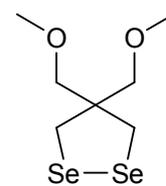
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 3,72 (d; ³J_{H-H} = 5,84 Hz; 2 H; CH₂OH); 3,52 (s; 2 H; CH₂OCH₃); 3,36 (s; 3 H; OCH₃); 3,20 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{H-Se} = 15,50 Hz; 4 H; SeCH₂); 2,77 (t; ³J_{H-H} = 5,91 Hz; 1 H; OH). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 77,11 (s; CH₂OCH₃); 67,33 (s; CH₂OH); 59,64 (s; OCH₃); 57,88 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{C-Se} = 6,59 Hz; CCH₂); 35,81 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ¹J_{C-Se} = 67,94 Hz; SeCH₂). ⁷⁷Se{¹H} NMR (114 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 289,98 (s; SeCH₂). DEI-MS: m/z = 276 [M]⁺; 245 [M-OCH₃]⁺.

C₆H₁₂O₂Se₂ (274,078 g/mol)

EA für C₆H₁₂O₂Se₂ · 1/10 C₃H₆O: ber.: C 27,04; H 4,54
 gef.: C 27,10; H 4,56

4.2.3.6 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolan (72)

Das gewünschte Produkt wurde nach AAV 2 aus 408 mg (5,17 mmol) fein gepulvertem Selen, 140 mg (3,69 mmol) NaBH₄ und 500 mg (1,72 mmol) 1,3-Dibrom-2,2-bis(methoxymethyl)-propan (**58**) synthetisiert. Für die säulenchromatografische Aufreinigung wurde CH₂Cl₂/Hexan (1:1) als



Eluent benutzt, wobei ein rotbrauner Feststoff erhalten werden konnte. Geeignete Einkristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsame Verdunstung einer konzentrierten methanolischen Lösung bei 7°C erhalten werden.

Ausbeute: 192 mg (0,67 mmol; 38,7%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,42$ (s; 4 H; OCH_2); $3,34$ (s; 6 H; OCH_3); $3,22$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,64$ Hz; 4 H; SeCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 74,21$ (s; OCH_2); $59,46$ (s; OCH_3); $57,83$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{C-Se}} = 6,61$ Hz; CCH_2); $35,92$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 67,32$ Hz; SeCH_2). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (114 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 281,33$ (s; SeCH_2). DEI-MS: $m/z = 290$ $[\text{M}]^+$.

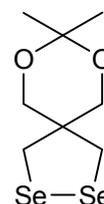
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}_2$ (288,105 g/mol)

EA für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}_2$: ber.: C 29,18; H 4,90

gef.: C 29,40; H 4,80

4.2.3.7 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (73)

In einem Schlenkgefäß wurden 162 mg (4,28 mmol) NaBH_4 und 473 mg (6,00 mmol) Selen vorgelegt, sekuriert und bei 0°C mit Ethanol, welchem einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden, versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde langsam bis zum Rückfluss erhitzt, zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt und nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde das in 15 mL Ethanol gelöste Dibromid **56** (604 mg; 2,00 mmol) zugetropft. Nach drei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde mit Wasser versetzt, dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 3:1) konnte ein rotbrauner Feststoff isoliert werden, welcher jedoch in geringer Menge das entsprechende Selenetan-Derivat **78** enthielt. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Verdunsten einer Lösung der Verbindung in Hexan erhalten werden.



Ausbeute: 173 mg

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 3,81$ (s; 4 H; CH_2O); $3,23$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,43$ Hz; 4 H; CH_2Se); $1,41$ (s; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 98,77$ (s; OCCH_3); $67,10$ (s; CCH_2O); $51,71$ (s; CCH_2O); $36,17$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 68,44$ Hz; CH_2Se); $23,53$ (s; CH_3). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (600 MHz, 114 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 276,40$ (s; CH_2Se). DEI-MS: $m/z = 302$ $[\text{M}]^+$; 287 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}_2$ (300,116 g/mol)

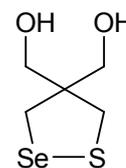
EA für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}_2$: ber.: C 32,00; H 4,70

gef.: C 33,08; H 4,74

4.2.4 Weitere Liganden

4.2.4.1 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolan (79)

In einem Einhalskolben wurde eine Lösung von 25 mg (0,01 mmol) 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decan (**80**) in CHCl_3 vorgelegt und dazu 20 mL Wasser, 20 mL Ethanol sowie 1 mL einer verdünnten Salzsäure gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurden weitere 20 mL Wasser zugegeben, die Reaktionsmischung dreimal mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch getrennt (Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 3:1, wobei ein oranger Feststoff erhalten wurde. Die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse brauchbaren Kristalle konnten durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung der Verbindung in CHCl_3 bei Raumtemperatur erhalten werden.



Ausbeute: 17 mg (0,08 mmol; 80,8%)

^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6 , 24°C): $\delta = 4,09$ (t; $^3J_{\text{H-H}} = 5,36$ Hz; 2 H; OH); 3,61-3,71 (m; 4 H; CH_2OH); 3,23 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 15,26$ Hz; 2 H; CH_2Se); 3,10 (s; 2 H; CH_2S). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, Aceton- d_6 , 24°C): $\delta = 64,64$ (s; CH_2OH); 59,56 (s; CCH_2OH); 45,11 (s; CH_2S); 35,10 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 65,27$ Hz; CH_2Se). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 412,95$ (s; CH_2Se). DEI-MS: $m/z = 214$ [M] $^+$; 197 [M-OH] $^+$; 166 [$197-\text{CH}_2\text{OH}$] $^+$.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SSe}$ (213,157 g/mol)

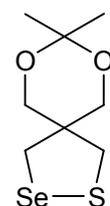
EA für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{SSe}$:

ber.: C 28,17; H 4,73; S 15,04

gef.: C 28,71; H 4,81; S 16,22

4.2.4.2 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decan (80)

In einem Schlenkgefäß wurden 75 mg (0,23 mmol) 5-Selenocyanatomethyl-5-acetylthiomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**84**) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 10 mL Ethanol, welchem einige Tropfen Wasser zugesetzt wurden, gelöst. Nach Zugabe von 86 mg (2,27 mmol) NaBH_4 wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit 20 mL Wasser, 3 mL Eisessig und 20 mL CHCl_3 versetzt. In einem anderen Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 40 mL CHCl_3 und 10 mL Triethylamin vorgelegt. Zu diesem Lösungsmittelgemisch wurden langsam und gleichzeitig die CHCl_3 -Phase, welche unter



inerten Bedingungen aus der Reaktionsaufarbeitung entnommen wurde, und eine Lösung von I_2 in $CHCl_3$ unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Dabei musste beachtet werden, dass keine der einzelnen Komponenten im Überschuss vorhanden war. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dabei anfallende Rückstand wurde durch Säulenchromatografie (Eluent: Hexan/ CH_2Cl_2 4:1) gereinigt und ergab einen orangen Feststoff.

Ausbeute: 30 mg (0,12 mmol; 50,8%)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 3,75-3,82 (m; 4 H; CH_2O); 3,15 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{H-Se}$ = 15,14 Hz; 2 H; CH_2Se); 3,14 (s; 2 H; CH_2S); 1,42 (s; 3 H; CH_3); 1,40 (s; 3 H; CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ = 98,62 (s; $OCCH_3$); 66,12 (s; CCH_2O); 51,08 (s; CCH_2O); 45,67 (s; CH_2S); 34,96 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{C-Se}$ = 66,77 Hz; CH_2Se); 24,44 (s; CH_3); 22,72 (s; CH_3). $^1H^{77}Se$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 410,13 (s; CH_2Se). DEI-MS: m/z = 254 $[M]^+$; 249 $[M-CH_3]^+$.

$C_8H_{14}O_2SSe$ (253,221 g/mol)

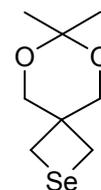
EA für $C_8H_{14}O_2SSe$:

ber.: C 37,95; H 5,57; S 12,66

gef.: C 39,60; H 5,77; S 13,26

4.2.4.3 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.4]nonan (78)

In einem Zweihalskolben wurde 400 mg (10,57 mmol) $NaBH_4$ und 473 mg (5,99 mmol) elementares Selen vorgelegt und sekuriert. Unter Kühlung auf 0°C im Eisbad wurde 50 mL einer Ethanol-Wasser-Mischung (95:5) zugegeben, langsam auf Rückfluss erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.



Die farblose Lösung wurde mit weiteren 80 ml Ethanol versetzt, auf -40°C gekühlt und das in 20 mL Ethanol gelöste Dibromid **56** (2,50 g; 8,28 mmol) zugetropft. Nachdem sich die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt hatte wurde über Nacht weiter gerührt und anschließend noch zwei Stunden unter Rückfluss. Der Hauptteil des Ethanols wurde im Vakuum entfernt, der verbleibende Lösung mit Wasser versetzt und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der so erhaltene Rückstand säulenchromatografisch (Eluent: CH_2Cl_2 /Hexan 3:1) aufgereinigt. Das gewünschte Produkt fiel als weißer Feststoff an und geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch Sublimation unter Normaldruck bei 60°C erhalten.

Ausbeute: 483 mg (2,184 mmol; 36,5%)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 3,80$ (s, 4 H; CH_2O); 2,84 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 8,70$ Hz; 4 H; CH_2Se); 1,35 (s; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 97,89$ (s; OCCH_3); 69,06 (s; OCH_2); 42,22 (s; CCH_2O); 23,50 (s; CH_3); 17,10 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 12$ Hz; CH_2Se). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (600 MHz, 114 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 144,48$ (s; CH_2Se). DEI-MS: $m/z = 207$ $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

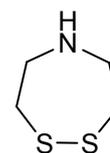
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}$ (221,156 g/mol)

EA für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}$:	ber.: C 43,45; H 6,38
	gef.: C 43,66; H 6,29

4.2.4.4 1,2-Dithia-5-azepan (81)

Literatur: [365]

Die Synthese der gewünschten Substanz erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von GÜNTHER. In einem Schlenkkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,28 g (39,9 mmol) elementarer Schwefel und 9,60 g (40,0 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ vorgelegt und so lange erhitzt, bis eine klare Schmelze entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zunächst 100 mL einer Eis-Wasser-Mischung, eine wässrige Lösung aus 6,00 g (56,6 mmol) Na_2CO_3 und anschließend das in weiteren 50 mL Wasser gelöste Bis-(2-chlorethyl)amin-Hydrochlorid (**86**; 6,00 g; 33,6 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für zwei Tage bei 7°C gelagert und dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Nach 500 mL aufgefangenem Destillat wurden 4,00 g NaOH (100 mmol; als wässrige Lösung) zugegeben und weitere 500 mL Destillat aufgefangen. Diese vereinigten Destillate wurden fünfmal mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatografischer Reinigung (Eluent $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$: 1:1, Gradient hin zu Aceton) konnte ein gelbes Öl erhalten werden. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten vom 1,2-Dithia-5-azepan-Hydrochlorid durch Lösen des Produktes in einer Salzsäure-Ethanol-Mischung, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte ethanolische Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.



Ausbeute: 780 mg (5,77 mmol; 17,2%)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3 , 26°C): $\delta = 3,15$ -3,23 (m; 4 H; NCH_2); 2,80-2,88 (m; 4 H; SCH_2); 2,00 (s; 1 H; NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 50,78$ (s; NCH_2); 42,23 (s; SCH_2). DEI-MS: $m/z = 135$ $[\text{M}]^+$.

$C_4H_9NS_2$ (135,251 g/mol)

EA für $C_4H_9NS_2$:

ber.: C 35,52; H 6,71; N 10,36; S 47,42

gef.: C 35,77; H 6,54; N 9,89; S 48,16

4.3 Synthese der Hydrogenasemodelle

4.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der [FeFe]-Hydrogenasemodelle ausgehend vom Trieisendodecacarbonyl (AAV 3)

Literatur: [224,241,252]

In einem Schlenkgefäß werden ein Äquivalent des Trieisendodecacarbonyls und ein Äquivalent des Liganden, falls es sich bei diesen um einen Feststoff handelt, eingewogen und sekuriert. Anschließend wird trockenes Toluol hinzugegeben und zwei Stunden bei 100°C gerührt. Falls es sich bei den Liganden um eine Flüssigkeit handelt, wird diese zuvor in trockenem Toluol gelöst und anschließend zu dem unter Stickstoffatmosphäre befindlichem $Fe_3(CO)_{12}$ gegeben. Nach beendeter Reaktion, welche durch einen Farbwechsel von grün nach rotbraun zu erkennen ist, wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand einer säulenchromatografischen Reinigung unterzogen.

4.3.2 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle

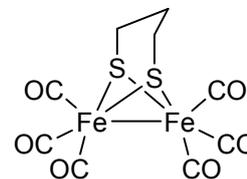
4.3.2.1 $[Fe(CO)_3]_2[(\mu-SCH_2)_2CH_2]$ (3)

Literatur: [140,407]

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 1,00 g (1,99 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ und 216 mg (2,00 mmol) 1,3-Propandithiol in 30 mL trockenem Toluol. Als Eluent zur säulenchromatografischen Aufreinigung wurde Hexan benutzt. Dabei wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 510 mg (1,32 mmol; 67,4%)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 23°C): δ = 2,07-2,18 (m; 4 H; SCH_2); 1,74-1,84 (m; 2 H; SCH_2CH_2). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 207,71 (s; CO); 30,34 (s; SCH_2CH_2); 23,20 (s; SCH_2). IR: $\tilde{\nu}$ = 2070 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2032, b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1982 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1945, b ($\tilde{\nu}_{CO}$).



DEI-MS: $m/z = 386 [M]^+$; $358 [M-CO]^+$; $330 [M-2CO]^+$; $302 [M-3CO]^+$; $274 [M-4CO]^+$; $246 [M-5CO]^+$; $218 [M-6CO]^+$; $176 [Fe_2S_2]^+$.

$C_9H_6Fe_2O_6S_2$ (385,960 g/mol)

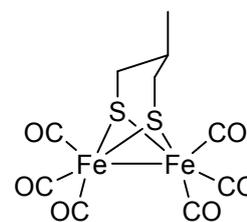
EA für $C_9H_6Fe_2O_6S_2$:

ber.: C 28,01; H 1,57; S 16,62

gef.: C 28,48; H 1,56; S 16,96

4.3.2.2 $[Fe(CO)_3]_2[(\mu-SCH_2)_2CH(CH_3)]$ (87)

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte nach AAV 3 aus 100 mg (0,818 mmol) 2-Methyl-1,3-propandithiol (35) und 412 mg (0,818 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ in 20 mL trockenem Toluol. Eine säulenchromatografische Aufreinigung mit Hexan als Eluent lieferte einen roten Feststoff. Durch langsames Verdunsten einer Lösung des Komplexes in Pentan bei $-24^\circ C$ konnten geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Ausbeute: 180 mg (0,450 mmol; 55,0%)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, $24^\circ C$): $\delta = 2,45-2,65$ (m; 2 H; SCH_2); $1,16-1,41$ (m; 3 H; SCH_2 und CH); $0,77-0,98$ (m; 3 H; CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$, $24^\circ C$): $\delta = 207,88$ (s; CO); $207,57$ (s; CO); $38,06$ (s; CH); $30,12$ (s; SCH_2); $22,52$ (s; CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 2079$ ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2070 , b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 2024 , b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1992 , b ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1980 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1956 , b ($\tilde{\nu}_{CO}$). DEI-MS: $m/z = 400 [M]^+$; $372 [M-CO]^+$; $344 [M-2CO]^+$; $316 [M-3CO]^+$; $288 [M-4CO]^+$; $260 [M-5CO]^+$; $232 [M-6CO]^+$; $176 [Fe_2S_2]^+$.

$C_{10}H_8Fe_2O_6S_2$ (398,987 g/mol)

EA für $C_{10}H_8Fe_2O_6S_2$:

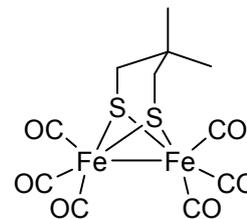
ber.: C 30,03; H 2,02; S 16,03

gef.: C 30,29; H 1,98; S 16,05

4.3.2.3 $[Fe(CO)_3]_2[(\mu-SCH_2)_2C(CH_3)_2]$ (13)

Literatur: [215]

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 158 mg (1,177 mmol) 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (36) und 593 mg (1,177 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ in 20 mL trockenem Toluol. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: Hexan) wurde ein roter Feststoff erhalten.



Ausbeute: 330 mg (0,797 mmol; 67,7%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 2,06$ (s; 4 H; SCH_2); $0,96$ (s; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 207,67$ (s; CO); $33,37$ (s; SCH_2); $33,24$ (s; CCH_3); $30,35$ (s; CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 2077$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2068 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2020 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1991 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1953 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 414$ $[\text{M}]^+$; 386 $[\text{M-CO}]^+$; 358 $[\text{M-2CO}]^+$; 330 $[\text{M-3CO}]^+$; 302 $[\text{M-4CO}]^+$; 274 $[\text{M-5CO}]^+$; 246 $[\text{M-6CO}]^+$; 190 $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{CH}_2]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

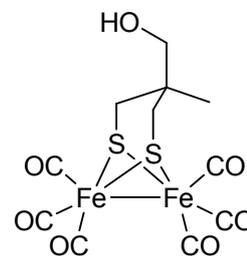
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (414,014 g/mol)

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$:	ber.: C 31,91; H 2,43; S 15,49
	gef.: C 32,12; H 2,37; S 15,40

4.3.2.4 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3)]$ (**27**)

Literatur: [240,241]

Die Verbindung war aus der Reaktion von 60 mg (0,40 mmol) 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (**37**) und 201 mg (0,40 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 15 mL trockenem Toluol nach AAV 3 zugänglich. Eine Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatografie (Eluent: CH_2Cl_2), wobei ein roter Feststoff erhalten wurde.



Ausbeute: 66 mg (0,153mmol; 38,4%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,14$ - $3,43$ (m; 2 H; CH_2OH); $2,15$ - $2,46$ (m; 2 H; SCH_2); $1,84$ - $2,15$ (m; 2 H; SCH_2); $1,33$ - $1,53$ (m; 1 H; OH); $0,94$ (s; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 207,59$ (s; CO); $69,59$ (s; CH_2OH); $38,10$ (s; CCH_3); $28,25$ (s; SCH_2); $24,97$ (s; CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 3321$, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2072 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2021 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1998 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1985 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1977 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1961 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 402$ $[\text{M-CO}]^+$; 374 $[\text{M-2CO}]^+$; 346 $[\text{M-3CO}]^+$; 318 $[\text{M-4CO}]^+$; 290 $[\text{M-5CO}]^+$; 262 $[\text{M-6CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}_2$ (430,013 g/mol)

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}_2$:	ber.: C 30,72; H 2,34; S 14,91
	gef.: C 31,02; H 2,26; S 14,99

4.3.2.5 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ (**88**)

Die gewünschte Verbindung konnte aus 280 mg (1,684 mmol) 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (**38**) und 848 mg (1,684 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 30 mL trockenem Toluol nach AAV 3 synthetisiert werden. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: CH_2Cl_2 /Aceton 10:1) wurde ein roter Feststoff erhalten. Die für die Einkristall-

Röntgenstrukturanalyse nutzbaren Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung des Komplexes in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: 340 mg (0,762 mmol; 45,3%)

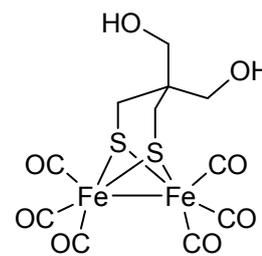
^1H NMR (200 MHz, Aceton- d_6 , 23°C): δ = 4,05 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 5,14$ Hz; 2 H; OH); 3,39 (d; $^3J_{\text{H-H}} = 4,84$ Hz; 4 H; CH_2OH); 2,38 (s; 4 H; SCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, Aceton- d_6 , 22°C): δ = 208,85 (s; CO), 65,29 (s; CH_2OH), 43,51 (s; CCH_2), 23,44 (s; SCH_2). IR: $\tilde{\nu}$ = 3278, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2072 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2022 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2001 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1985 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1980 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1961 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS m/z = 418 $[\text{M-CO}]^+$; 390 $[\text{M-2CO}]^+$; 362 $[\text{M-3CO}]^+$; 336 $[\text{M-4CO}]^+$; 306 $[\text{M-5CO}]^+$; 278 $[\text{M-6CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (446,012 g/mol)

EA für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$:

ber.: C 29,62; H 2,26; S 14,38

gef.: C 29,76; H 2,39; S 14,60



4.3.2.6 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})]$ (**89**)

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte nach AAV 3 aus 59 mg (0,327 mmol) 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (**39**) und 164 mg (0,327 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 10 mL trockenem Toluol. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung unter Nutzung von CH_2Cl_2 als Eluent wurde ein roter Feststoff erhalten. Zur Bestimmung der Molekülstruktur konnten geeignete Einkristalle durch langsames Verdunsten einer methanolischen Lösung bei -24°C erhalten werden.

Ausbeute: 54 mg (0,117 mmol; 35,9%)

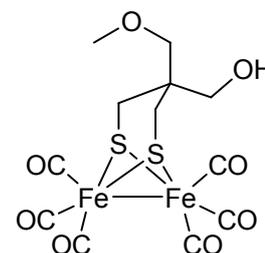
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 3,07-3,57 (m; 7 H; CH_2OH , OCH_3 und CCH_2O); 1,82-2,39 (m; 5 H; SCH_2 und OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 207,54 (s; CO); 207,44 (s; CO); 77,00 (s; CCH_2O); 67,45 (s; CH_2OH); 59,23 (s; OCH_3); 41,40 (s; CCH_2OH); 23,70 (s; SCH_2). IR: $\tilde{\nu}$ = 3423, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2071 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2063, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2018, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1999, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1978, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1951, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: m/z = 432 $[\text{M-CO}]^+$; 404 $[\text{M-2CO}]^+$; 376 $[\text{M-3CO}]^+$; 348 $[\text{M-4CO}]^+$; 320 $[\text{M-5CO}]^+$; 292 $[\text{M-6CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (460,039 g/mol)

EA für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$:

ber.: C 31,33; H 2,63; S 13,94

gef.: C 31,48; H 2,54; S 14,01



**4.3.2.7 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OCH₃)₂] (90) und
 ([Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OCH₃)₂])₂ (96)**

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 90 mg (0,463 mmol) 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (**40**) und 233 mg (0,463 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 10 mL trockenem Toluol. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: CH₂Cl₂/Hexan 1:1) konnte ein rotbrauner Feststoff isoliert werden. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung in Pentan bei 7°C erhalten werden. Eine weitere Fraktion konnte isoliert werden, welche sich als das Dimer des gewünschten Produktes herausstellte. Auch hiervon konnten geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung des Komplexes in Pentan bei -24°C erhalten werden.

[Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OCH₃)₂] (90)

Ausbeute: 135 mg (0,285 mmol; 61,5%)

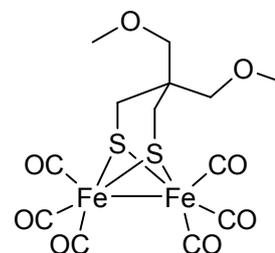
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 3,27 (s; 6 H; OCH₃); 3,09 (s; 4 H; OCH₂); 2,23 (s; 4 H; SCH₂). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 207,62 (s; CO); 74,76 (s; OCH₂); 59,00 (s; OCH₃); 41,39 (s; CCH₂); 23,27 (s; SCH₂). IR: $\tilde{\nu}$ = 2062 (ν_{CO}); 2018 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1978, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1953, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: m/z = 446 [M-CO]⁺; 418 [M-2CO]⁺; 390 [M-3CO]⁺; 362 [M-4CO]⁺; 334 [M-5CO]⁺; 306 [M-6CO]⁺; 176 [Fe₂S₂]⁺.

C₁₃H₁₄Fe₂O₈S₂ (474,065 g/mol)

EA für C₁₃H₁₄Fe₂O₈S₂:

ber.: C 32,94; H 2,98; S 13,53

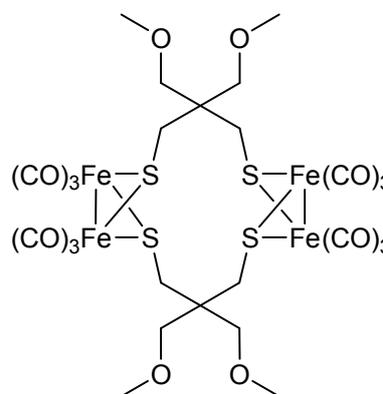
gef.: C 33,36; H 2,95; S 13,56


([Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OCH₃)₂])₂ (96)

Ausbeute: 5 mg (0,005 mmol; 2,3%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 3,50 (s; 4 H; OCH₂); 3,38 (s; 6 H; OCH₃); 3,29 (s; 6 H; OCH₃); 3,20 (s; 4 H; OCH₂); 2,79 (s; 4 H; SCH₂); 2,11 (s; 4 H; SCH₂).

¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 207,89-208,94 (m; CO); 74,66 (s; OCH₂); 73,78 (s; OCH₂); 59,24 (s; OCH₃); 58,87 (s; OCH₃); 46,93 (s; CCH₂); 42,24 (s; SCH₂); 41,89 (s; CCH₂); 25,14 (s; SCH₂). IR: $\tilde{\nu}$ = 2060 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2025, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1962, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: m/z = 948 [M]⁺; 920 [M-CO]⁺; 892 [M-2CO]⁺; 864 [M-3CO]⁺; 836 [M-4CO]⁺; 808 [M-5CO]⁺; 780 [M-6CO]⁺; 752 [M-7CO]⁺;



724 [M-8CO]⁺; 696 [M-9CO]⁺; 668 [M-10CO]⁺; 640 [M-11CO]⁺; 612 [M-12CO]⁺; 352 [Fe₄S₄]⁺.

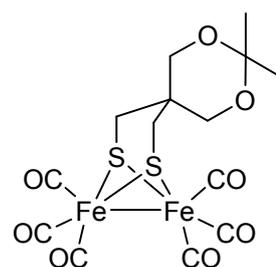
C₂₆H₂₈Fe₄O₁₆S₄ (948,131 g/mol)

EA für C₂₆H₂₈Fe₄O₁₆S₄ • 1/5 C₆H₁₄: ber.: C 33,84; H 3,22; S 13,29

gef.: C 33,78; H 3,00; S 13,18

4.3.2.8 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(C₅H₁₀O₂)] (91)

Die Synthese erfolgte aus 230 mg 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (**41**, Rohprodukt) und 561 mg (1,11 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 20 mL trockenem Toluol nach AAV 3. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: CH₂Cl₂/Hexan 3:1) wurde ein roter Feststoff isoliert. Geeignete Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Verdunsten einer Lösung der Verbindung in Hexan bei 7°C erhalten werden.



Ausbeute: 110 mg (0,226 mmol; 20,3%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 3,53 (s; 4 H; CH₂O); 2,23 (s; 4 H; CH₂S); 1,31 (s; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 207,31 (s; CO); 98,84 (s; OCCH₃); 68,09 (s; CCH₂O); 35,79 (s; CCH₂O); 26,75 (s; CH₂S); 23,34 (s; CH₃). IR: $\tilde{\nu}$ = 2073 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2029 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2015 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1997 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1981 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1971 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1960, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: *m/z* = 486 [M]⁺; 458 [M-CO]⁺; 430 [M-2CO]⁺; 402 [M-3CO]⁺; 374 [M-4CO]⁺; 346 [M-5CO]⁺; 318 [M-6CO]⁺; 176 [Fe₂S₂]⁺.

C₁₄H₁₄Fe₂O₈S₂ (486,076 g/mol)

EA für C₁₄H₁₄Fe₂O₈S₂: ber.: C 34,59; H 2,90

gef.: C 34,83; H 2,92

4.3.2.9 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(COOEt)₂] (92) und [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂CH(C(O)OEt)] (98)

Der Komplex wurde nach AAV 3 aus 140 mg (0,559 mmol) 1,2-Dithiolan-4,4-dicarbon-säurediethylester (**42**) und 282 mg (0,559 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 15 mL trockenem Toluol synthetisiert. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (CH₂Cl₂/Hexan 1:1) konnte das gewünschte Produkt als rotbrauner Feststoff isoliert werden. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung in Hexan bei 7°C erhalten. Als Nebenprodukt dieser Synthese konnte auch

der Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{CH}(\text{COOEt})]$ isoliert werden, für den die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle durch langsames Verdunsten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei -24°C erhalten wurden.

$[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{C}(\text{O})\text{OEt})_2]$ (92)

Ausbeute: 130 mg (0,245 mmol; 43,8%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 4,15\text{-}4,30$ (m; 4 H; OCH_2);

2,77 (s; 4 H; SCH_2); 1,14-1,30 (m; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR

(101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 206,92$ (s; CO); 168,03 (s; $\text{CC}=\text{O}$);

62,93 (s; CH_2CH_3); 57,86 (s; $\text{CC}=\text{O}$); 25,34 (s; SCH_2); 13,80 (s;

CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 2069$, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2025 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2004, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1990 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$);

1978 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1960, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1725 ($\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$). DEI-MS: $m/z = 502$ $[\text{M-CO}]^+$; 474 $[\text{M-2CO}]^+$; 446

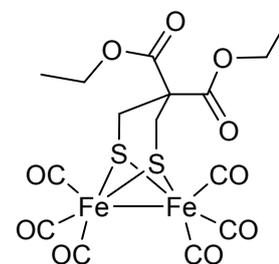
$[\text{M-3CO}]^+$; 418 $[\text{M-4CO}]^+$; 390 $[\text{M-5CO}]^+$; 362 $[\text{M-6CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ (530,086 g/mol)

EA für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$:

ber.: C 33,99; H 2,66; S 12,10

gef.: C 34,05; H 2,58; S 12,20



$[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OEt})]$ (98)

Ausbeute: 20 mg (0,044 mmol; 8,8%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,76\text{-}4,38$ (m; 2 H; OCH_2);

2,53-3,12 (m; 2 H; SCH_2); 0,58-2,30 (m; 6 H; CH_3 , SCH_2 und

$\text{CHC}=\text{O}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 207,39$ (s;

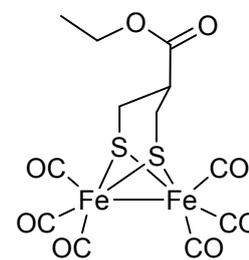
CO); 207,08 (s; CO); 170,97 (s; $\text{CHC}=\text{O}$); 61,52 (s; CH_2CH_3); 48,13

(s; $\text{CHC}=\text{O}$); 24,75 (s; SCH_2); 14,02 (s; CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 2074$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2036 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2024 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$);

2001, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1986 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1957, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1722 ($\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$). DEI-MS: $m/z = 430$ $[\text{M-CO}]^+$; 402

$[\text{M-2CO}]^+$; 374 $[\text{M-3CO}]^+$; 346 $[\text{M-4CO}]^+$; 318 $[\text{M-5CO}]^+$; 290 $[\text{M-6CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (458,023 g/mol)



4.3.2.10 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})_2]$ (93)

Diese Verbindung konnte aus 105 mg (0,210 mmol)

4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolan (43) und 106 mg (0,210 mmol)

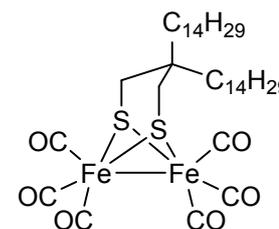
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ unter Nutzung von AAV 3 in 10 mL trockenem Toluol

synthetisiert werden. Eine Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte

durch Säulenchromatografie mit Hexan als Eluent, wobei der

gewünschte Komplex als roter Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 66 mg (0,085 mmol; 40,4%)



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 2,06$ (s; 4 H; SCH_2); 0,66-1,54 (m; 58 H; CH_2 AK und CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 207,67$ (s; CO); 38,18 (s; CCH_2S); 38,00 (s; CCH_2CH_2); 31,93 (s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 29,29-30,04 (m; 8 CH_2 AK und SCH_2); 22,99 (s; CCH_2CH_2); 22,70 (s; CH_2CH_3); 14,13 (s; CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 2915$ ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2851 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2066 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2027 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2004 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1987 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1973 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1956 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1947 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1940 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1930 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 778$ $[\text{M}]^+$; 694 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$; 666 $[\text{M}-4\text{CO}]^+$; 638 $[\text{M}-5\text{CO}]^+$; 619 $[\text{M}-6\text{CO}]^+$.

$\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (778,705 g/mol)

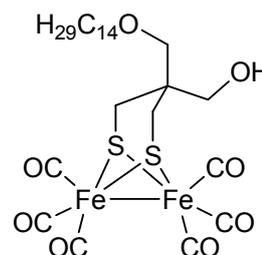
EA für $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$:

ber.: C 57,07; H 8,03; S 8,24

gef.: C 57,55; H 8,18; S 8,22

4.3.2.11 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OC}_{14}\text{H}_{29})(\text{CH}_2\text{OH})]$ (94)

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 149 mg (0,411 mmol) 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (44) und 207 mg (0,411 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 15 mL trockenem Toluol. Zur säulenchromatografischen Aufreinigung wurde ein CH_2Cl_2 -Hexan-Gemisch im Verhältnis 1:1 genutzt, wobei ein rotes Öl erhalten wurde.



Ausbeute: 75 mg (0,117 mmol; 28,4%)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,40$ -3,44 (m; 2 H; CH_2OH); 3,36 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 6,15$ Hz; 2 H; OCH_2CH_2); 3,22 (s; 2 H; CCH_2O); 2,18-2,26 (m; 5 H; SCH_2 und OH); 1,46-1,53 (m; 2 H; OCH_2CH_2); 1,18-1,32 (m; 22 H; CH_2 AK); 0,86 (t; $^3J_{\text{H-H}} = 6,89$ Hz; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 207,51$ (s; CO); 207,42 (s; CO); 75,63 (s; CCH_2O); 71,70 (s; OCH_2CH_2); 67,24 (s; CH_2OH); 41,38 (s; CCH_2O); 31,89 (s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 29,59-29,68 (m; 4 CH_2 AK); 29,57 (s; CH_2 AK); 29,52 (s; CH_2 AK); 29,44 (s; CH_2 AK); 29,35 (s; CH_2 AK); 29,32 (s; CH_2 AK); 26,06 (s; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 23,73 (s; SCH_2); 22,65 (s; CH_2CH_3); 14,07 (s; CH_3). IR: $\tilde{\nu} = 3438$, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2926 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2855 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2072 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2026 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1981, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 642$ $[\text{M}]^+$; 614 $[\text{M}-\text{CO}]^+$; 586 $[\text{M}-2\text{CO}]^+$; 558 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$; 530 $[\text{M}-4\text{CO}]^+$; 502 $[\text{M}-5\text{CO}]^+$; 474 $[\text{M}-6\text{CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$; 83 $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$; 71 $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$; 57 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$; 43 $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (642,384 g/mol)

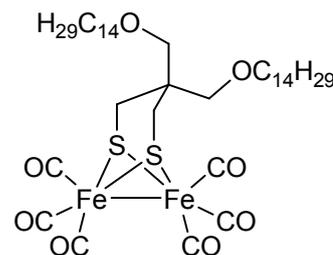
EA für $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{S}_2$:

ber.: C 46,74; H 5,96; S 9,98

gef.: C 46,56; H 5,90; S 9,53

4.3.2.12 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC₁₄H₂₉)₂] (95)

Die Synthese des Komplexes erfolgte nach AAV 3 aus 80 mg (0,142 mmol) 4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (**45**) und 72 mg (0,142 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 10 mL trockenem Toluol. Eine säulenchromatografische Aufreinigung (Eluent: Hexan) lieferte einen roten Feststoff als Produkt.



Ausbeute: 65 mg (0,077 mmol; 54,6%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 3,19-3,46 (m; 4 H; OCH₂CH₂); 3,10 (s; 4 H; CCH₂O); 2,27 (s; 4 H; SCH₂); 0,63-1,71 (m; 54 H; CH₂ AK und CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 207,68 (s; CO); 72,96 (s; CCH₂O); 71,34 (s; OCH₂CH₂); 41,62 (s; CCH₂O); 31,92 (s; CH₂CH₂CH₃); 29,20-29,92 (m; 9 CH₂ AK); 26,17 (s; OCH₂CH₂CH₂); 23,35 (s; SCH₂); 22,70 (s; CH₂CH₃); 14,11 (s; CH₃). IR: $\tilde{\nu}$ = 2918 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2850 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2078 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2025 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2005 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1991 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1976 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1969 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: m/z = 839 [M+H]⁺; 754 [M-3CO]⁺; 698 [M-5CO]⁺; 670 [M-6CO]⁺.

C₃₉H₆₆Fe₂O₈S₂ (838,757 g/mol)

EA für C₃₉H₆₆Fe₂O₈S₂:

ber.: C 55,85; H 7,93; S 7,65

gef.: C 56,16; H 8,03; S 7,71

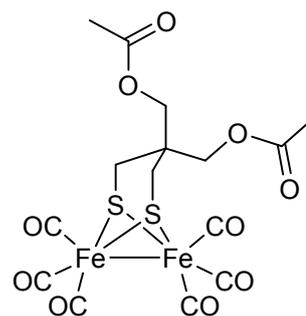
**4.3.2.13 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)CH₃)₂] (100) und
[Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)CH₃)(CH₂OH)] (101)**

In einem Schlenkgefäß wurden 120 mg (0,269 mmol) [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OH)₂] (**88**) eingewogen, sekuriert und in 10 mL trockenem THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 44 mg (0,565 mmol) Essigsäurechlorid und 47 mg (0,600 mmol) Pyridin. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt, dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (Eluent: CH₂Cl₂) aufgereinigt. Dabei konnten sowohl das einfach veresterte als auch das zweifach veresterte Produkt als rote Feststoffe isoliert werden. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **100** wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung in Hexan bei -24°C erhalten. Der Komplex **101** konnte durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung des Komplexes in Benzol bei 7°C kristallin erhalten werden.

[Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)CH₃)₂] (100)

Ausbeute: 53 mg (0,100 mmol; 37,0%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,87 (s; 4 H; CH₂O); 2,24 (s; 4 H; SCH₂); 2,04 (s; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 207,13 (s; CO); 170,26 (s; CC=O); 65,78 (s; CH₂O); 39,82 (s; CCH₂S); 23,21 (s; SCH₂); 20,59 (s; CH₃). IR: $\tilde{\nu}$ = 2076 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2012, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1996 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1963, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1736 ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$). DEI-MS: *m/z* = 474 [M-2CO]⁺; 446 [M-3CO]⁺; 418 [M-4CO]⁺; 390 [M-5CO]⁺; 362 [M-6CO]⁺; 176 [Fe₂S₂]⁺.



C₁₅H₁₄Fe₂O₁₀S₂ (530,086 g/mol)

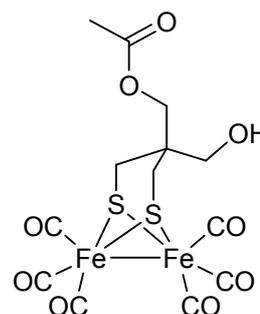
EA für C₁₅H₁₄Fe₂O₁₀S₂ • 1/4 C₆H₁₄: ber.: C 35,93; H 3,20; S 11,63

gef.: C 35,92; H 3,03; S 12,01

[Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)CH₃)(CH₂OH)] (101)

Ausbeute: 52 mg (0,107 mmol; 39,5%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,93 (s; 2 H; CH₂O); 3,35 (d; ³J_{H-H} = 4,98 Hz; 2 H; CH₂OH); 2,23 (d; ²J_{H-H} = 14,09 Hz; 2 H; SCH₂); 2,19 (d; ²J_{H-H} = 14,09 Hz; 2 H; SCH₂); 2,06 (s; 3 H; CH₃); 1,95 (t; ³J_{H-H} = 4,98 Hz; 1 H; OH). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 207,31 (s; CO); 207,29 (s; CO); 171,14 (s; CC=O); 65,98 (s; CH₂O); 64,57 (s; CH₂OH); 41,36 (s; CCH₂S); 23,15 (s; SCH₂); 20,69 (s; CH₃). IR: $\tilde{\nu}$ = 3475, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2064 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2022 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1995 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1978 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1958, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1721 ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$). DEI-MS: *m/z* = 460 [M-CO]⁺; 432 [M-2CO]⁺; 404 [M-3CO]⁺; 376 [M-4CO]⁺; 348 [M-5CO]⁺; 320 [M-6CO]⁺; 176 [Fe₂S₂]⁺.



C₁₃H₁₂Fe₂O₉S₂ (488,049 g/mol)

EA für C₁₃H₁₂Fe₂O₉S₂: ber.: C 31,99; H 2,48; S 13,14

gef.: C 32,31; H 2,40; S 12,73

4.3.2.14 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)C₁₅H₃₁)₂] (102) und [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)C₁₅H₃₁)(CH₂OH)] (103)

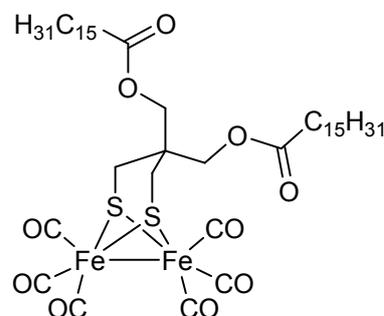
In einem Schlenkgefäß wurden 100 mg (0,224 mmol) [Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OH)₂] (**88**) eingewogen, sekuriert und in 10 mL trockenem THF gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 137 mg (0,50 mmol) Palmitinsäurechlorid und 47 mg (0,60 mmol) Pyridin. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt, dreimal mit Hexan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser

gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatografisch (Eluent: Hexan/CH₂Cl₂ 2:1, Gradient hin zu reinem CH₂Cl₂) aufgereinigt. Dabei konnten sowohl das einfach veresterte (rotes Öl) als auch das zweifach veresterte Produkt (roter Feststoff) isoliert werden.

[Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)C₁₅H₃₁)₂] (102)

Ausbeute: 88 mg (0,095 mmol; 42,6%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,86 (s; 4 H; CH₂O); 2,12-2,42 (m; 8 H; C(O)CH₂ und SCH₂); 1,47-1,72 (m; 4 H; C(O)CH₂CH₂); 1,00-1,46 (m; 48 H; CH₂ FS); 0,74-0,95 (m; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 207,13 (s; CO); 173,09 (s; CC=O); 65,63 (s;



CH₂O); 39,92 (s; CCH₂S); 33,98 (s; C(O)CH₂); 31,93 (s; CH₂CH₂CH₃); 28,97-29,96 (m; 10 CH₂ FS); 24,81 (s; C(O)CH₂CH₂); 23,40 (s; SCH₂); 22,68 (s; CH₂CH₃); 14,11 (s; CH₃). IR: $\tilde{\nu}$ = 2917 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2849 ($\tilde{\nu}_{\text{CH}}$); 2088 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2032 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2007 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1996 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1984 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1959 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1741 ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$); 1733 ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$). DEI-MS: m/z = 838 [M-3CO]⁺; 745 [M-6CO]⁺. Micro-ESI-MS: m/z = 945 [M+Na]⁺.

C₄₃H₇₀Fe₂O₁₀S₂ (922,830 g/mol)

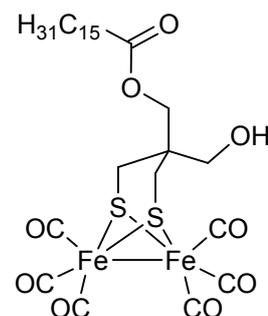
EA für C₄₃H₇₀Fe₂O₁₀S₂ • 1/3 C₆H₁₄: ber.: C 56,80; H 7,91; S 6,74

gef.: C 56,99; H 8,05; S 6,54

[Fe(CO)₃]₂[(μ-SCH₂)₂C(CH₂OC(O)C₁₅H₃₁)(CH₂OH)] (103)

Ausbeute: 62 mg (0,091 mmol; 40,4%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,93 (s; 2 H; CH₂O); 3,31-3,35 (m; 2 H; CH₂OH); 2,30 (t; ³J_{H-H} = 7,38 Hz; 2 H; C(O)CH₂); 2,22 (d; ²J_{H-H} = 14,17 Hz; 2 H; SCH₂); 2,18 (d; ²J_{H-H} = 14,10 Hz; 2 H; SCH₂); 2,04-2,10 (m; 1 H; OH); 1,55-1,67 (m; 2 H; C(O)CH₂CH₂); 1,20-1,57 (m; 24 H; CH₂ FS); 0,86 (t;



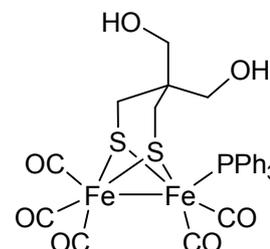
³J_{H-H} = 7,00 Hz; 3 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 207,28 (s; CO); 174,06 (s; CC=O); 65,67 (s; CH₂O); 64,63 (s; CH₂OH); 41,41 (s; CCH₂S); 34,08 (s; C(O)CH₂); 31,90 (s; CH₂CH₂CH₃); 29,59-29,71 (m; 5 CH₂ FS); 29,57 (s; CH₂ FS); 29,43 (s; CH₂ FS); 29,34 (s; CH₂ FS); 29,19 (s; CH₂ FS); 29,10 (s; CH₂ FS); 24,87 (s; C(O)CH₂CH₂); 23,24 (s; SCH₂); 22,67 (s; CH₂CH₃); 14,11 (s; CH₃). DEI-MS: m/z = 600 [M-3CO]⁺; 544 [M-5CO]⁺; 516 [M-6CO]⁺. Micro-ESI-MS: m/z = 707 [M+Na]⁺.

C₂₇H₄₀Fe₂O₉S₂ (684,421 g/mol)

EA für $C_{27}H_{40}Fe_2O_9S_2 \cdot 1/3 C_6H_{14}$: ber.: C 48,84; H 6,31; S 8,99
 gef.: C 48,60; H 6,33; S 8,26

4.3.2.15 $[Fe(CO)_3][Fe(PPh_3)(CO)_2][(\mu-SCH_2)_2C(CH_2OH)_2]$ (**104**)

In einem Schlenkgefäß wurden 100 mg (0,224 mmol) $[Fe(CO)_3]_2[(\mu-SCH_2)_2C(CH_2OH)_2]$ (**88**) eingewogen, sekuriert und in 10 mL trockenem Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung erfolgte die Zugabe von 28 mg (0,24 mmol) $Me_3NO \cdot 2 H_2O$ und nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurden 70 mg (0,267 mmol) PPh_3 zugegeben und für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.^[380] Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand einer säulenchromatografischen Reinigung (Eluent: CH_2Cl_2 /Aceton 15:1) unterzogen, wobei ein rotbrauner Feststoff anfiel. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 bei 7°C erhalten werden. Die Strukturbestimmung und -verfeinerung wurde für diesen Komplex von Laith Almazahreh durchgeführt.



Ausbeute: 83 mg (0,122 mmol; 54,5%)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 7,63-7,72 (m; 6 H; PCCH); 7,38-7,48 (m; 9 H; PCCHCHCH und PCCHCH); 3,54 (s; 2 H; CH_2OH); 2,80 (s; 2 H; CH_2OH); 1,97 (d; $^2J_{H-H}$ = 13,87 Hz; 2 H; SCH_2); 1,33 (d; $^2J_{H-H}$ = 13,72 Hz; 2 H; SCH_2). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 213,55 (d; $^2J_{P-C}$ = 11,27 Hz; $Fe(CO)_2$); 209,14 (s; $Fe(CO)_3$); 135,06 (d; $^1J_{P-C}$ = 39,51 Hz; PC); 133,49 (d; $^2J_{P-C}$ = 10,96 Hz; PCCH); 130,34 (d; $^4J_{P-C}$ = 1,88 Hz; PCCHCHCH); 128,68 (d; $^3J_{P-C}$ = 9,57 Hz; PCCHCH); 69,14 (s; CH_2OH); 66,26 (s; CH_2OH); 40,75 (s; CCH_2OH); 22,03 (s; SCH_2). $^{31}P\{^1H\}$ NMR (162 MHz, $CDCl_3$, 24°C): δ = 64,76 (s; FeP). IR: $\tilde{\nu}$ = 3363, b ($\tilde{\nu}_{OH}$); 2039 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1976 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1967 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1956 ($\tilde{\nu}_{CO}$); 1921 ($\tilde{\nu}_{CO}$). DEI-MS: m/z = 540 $[M-5CO]^+$; 262 $[PPh_3]^+$.

$C_{28}H_{25}Fe_2O_7PS_2$ (680,288 g/mol)

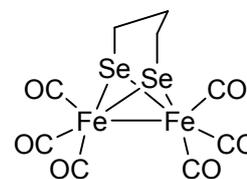
EA für $C_{28}H_{25}Fe_2O_7PS_2 \cdot C_3H_6O$: ber.: C 50,43; H 4,23; S 8,69
 gef.: C 50,52; H 3,97; S 8,45

4.3.3 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle

4.3.3.1 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SeCH}_2)_2\text{CH}_2]$ (30)

Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift.^[253]

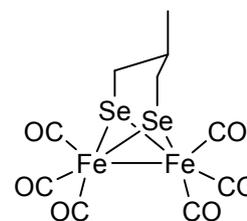
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 2,08\text{-}2,31$ (m; 4 H; SeCH_2); $1,54\text{-}1,71$ (m; 2 H; SeCH_2CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 23°C): $\delta = 208,73$ (s; CO); $30,08$ (s; SeCH_2CH_2); $14,52$ (s mit



^{77}Se -Satelliten, $^1J_{\text{C-Se}} = 76,92$ Hz; SeCH_2). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (600 MHz, 114 MHz, CDCl_3 , 25°C) $\delta = 143,9$ (s; SeCH_2). DEI-MS: $m/z = 482$ $[\text{M}]^+$; 454 $[\text{M-CO}]^+$; 426 $[\text{M-2CO}]^+$; 398 $[\text{M-3CO}]^+$; 370 $[\text{M-4CO}]^+$; 342 $[\text{M-5CO}]^+$; 314 $[\text{M-6CO}]^+$; 286 $[\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{CH}_2]^+$; 272 $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$; 192 $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$.

4.3.3.2 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SeCH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)]$ (105)

Der Komplex konnte nach AAV 3 aus 103 mg (0,481 mmol) 4-Methyl-1,2-diselenolan (68) und 242 mg (0,481 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 10 mL trockenem Toluol hergestellt werden. Nach säulen-chromatografischer Aufreinigung (Eluent: Hexan) wurde ein rot-brauner Feststoff erhalten. Durch langsames Verdunsten einer Lösung des Komplexes in Pentan bei -24°C konnten geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.



Ausbeute: 139 mg (0,282 mmol; 58,5%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 2,54\text{-}2,68$ (m; 2 H; SeCH_2); $1,32\text{-}1,44$ (m; 2 H; SeCH_2); $1,08\text{-}1,22$ (m; 1 H; CH); $0,95$ (d; $^3J_{\text{H-H}} = 6,36$ Hz; 3 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 208,98$ (s; CO); $208,61$ (s; CO); $37,31$ (s; CH); $23,44$ (s; CH_3); $20,57$ (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 77,62$ Hz; SeCH_2). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 172,9$ (s; SeCH_2). IR: $\tilde{\nu} = 2072$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2060 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2015 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1984 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1973 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1948 , b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 496$ $[\text{M}]^+$; 468 $[\text{M-CO}]^+$; 440 $[\text{M-2CO}]^+$; 412 $[\text{M-3CO}]^+$; 384 $[\text{M-4CO}]^+$; 356 $[\text{M-5CO}]^+$; 328 $[\text{M-6CO}]^+$; 272 $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Se}_2$ (493,777 g/mol)

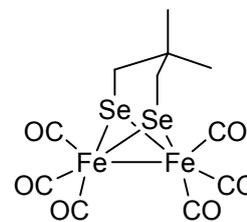
EA für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Se}_2$:

ber.: C 24,32; H 1,63

gef.: C 24,64; H 1,57

4.3.3.3 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SeCH₂)₂C(CH₃)₂] (106)

Der Komplex wurde nach AAV 3 aus 150 mg (0,658 mmol) 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolan (**69**) und 331 mg (0,658 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 15 mL trockenem Toluol synthetisiert. Als Eluent für die Säulenchromatografie wurde Hexan genutzt, wobei ein rotbrauner Feststoff erhalten wurde. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung in Pentan bei 7°C gewonnen.



Ausbeute: 208 mg (0,410 mmol; 62,3%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 2,11 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{H-Se} = 17,51 Hz; 4 H; SeCH₂); 0,97 (s; 6 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 208,57 (s; CO); 32,87 (s; CCH₃); 29,13 (s; CH₃); 25,02 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ¹J_{C-Se} = 82,30 Hz; SeCH₂). ¹H⁷⁷Se HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 78,62 (s; SeCH₂). IR: $\tilde{\nu}$ = 2071 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2060 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2056 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2014, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1980, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1950, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS *m/z* = 510 [M]⁺; 482 [M-CO]⁺; 454 [M-2CO]⁺; 426 [M-3CO]⁺; 398 [M-4CO]⁺; 370 [M-5CO]⁺; 342 [M-6CO]⁺; 286 [Fe₂Se₂CH₂]⁺; 272 [Fe₂Se₂]⁺; 192 [Fe₂Se]⁺.

C₁₁H₁₀Fe₂O₆Se₂ (507,803 g/mol)

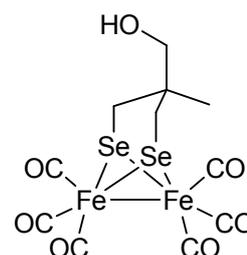
EA für C₁₁H₁₀Fe₂O₆Se₂:

ber.: C 26,02; H 1,98

gef.: C 26,18; H 1,78

4.3.3.4 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SeCH₂)₂C(CH₂OH)(CH₃)] (107)

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 110 mg (0,451 mmol) 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (**70**) und 201 mg (0,40 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 15 mL trockenem Toluol. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: CH₂Cl₂) konnte ein rotbrauner Feststoff isoliert werden. Geeignete Einkristalle zur Bestimmung der Molekülstruktur wurden durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung des Komplexes in Methanol bei -24°C erhalten.



Ausbeute: 100 mg (0,191 mmol; 42,4%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,31 (d; ³J_{H-H} = 5,04 Hz; 2 H; CH₂OH); 2,29 (d mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{H-H} = 12,31 Hz; ²J_{H-Se} = 7,92 Hz; 2 H; SeCH₂); 2,08 (d mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{H-H} = 12,30 Hz; ²J_{Se-H} = 10,24 Hz; 2 H; SeCH₂); 1,41 (t; ³J_{H-H} = 5,04 Hz; 1 H; OH); 0,92 (s; 3 H; CH₃). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 208,84 (s;

CO); 208,44 (s; CO); 68,66 (s; CH₂OH); 37,60 (s; CCH₃); 23,97 (s; CH₃); 19,99 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ¹J_{C-Se} = 83,95 Hz; SeCH₂). ¹H⁷⁷Se HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl₃, 23°C): δ = 77,35 (s; CH₂Se). IR: $\tilde{\nu}$ = 3329, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2064 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2013 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1991 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1979 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1970 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1954 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: *m/z* = 526 [M]⁺; 498 [M-CO]⁺; 470 [M-2CO]⁺; 442 [M-3CO]⁺; 414 [M-4CO]⁺; 386 [M-5CO]⁺; 358 [M-6CO]⁺; 286 [Fe₂Se₂CH₂]⁺; 272 [Fe₂Se₂]⁺.

C₁₁H₁₀Fe₂O₇Se₂ (523,803 g/mol)

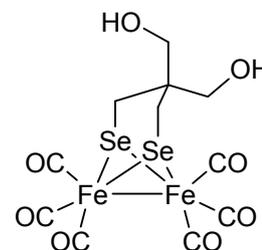
EA für C₁₁H₁₀Fe₂O₇Se₂:

ber.: C 25,22; H 1,92

gef.: C 25,41; H 1,74

4.3.3.5 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SeCH₂)₂C(CH₂OH)₂] (108)

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 110 mg (0,423 mmol) 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-diselenolan (75) und 213 mg (0,423 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 10 mL trockenem Toluol. Das Rohprodukt wurde unter Nutzung von CH₂Cl₂/Aceton in Verhältnis 10:1 als Eluent aufgereinigt. Dabei wurde ein rotbrauner Feststoff isoliert.



Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung des Komplexes in Benzol bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: 93 mg (0,172 mmol; 40,7%)

¹H NMR (400 MHz, Aceton-d₆, 24°C): δ = 4,04 (t; ³J_{H-H} = 5,00 Hz; 2 H; OH); 3,40 (d; ³J_{H-H} = 4,80 Hz; 4 H; CH₂OH); 2,44 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{H-Se} = 19,03 Hz; 4 H; SeCH₂). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-d₆, 24°C): δ = 209,71 (s; CO); 64,61 (s; CH₂OH); 42,80 (s; CCH₂); 16,21 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten, ¹J_{C-Se} = 82,85 Hz; SeCH₂). ¹H⁷⁷Se HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, Aceton-d₆, 24°C) δ = 74,51 (s; SeCH₂). IR: $\tilde{\nu}$ = 3307, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2062 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2013 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1993 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1972 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1968 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1951 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: *m/z* = 512 [M-CO]⁺; 484 [M-2CO]⁺; 456 [M-3CO]⁺; 428 [M-4CO]⁺; 400 [M-5CO]⁺; 372 [M-6CO]⁺; 272 [Fe₂Se₂]⁺.

C₁₁H₁₀Fe₂O₈Se₂ (539,802 g/mol)

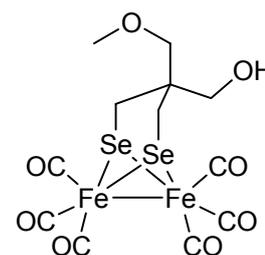
EA für C₁₁H₁₀Fe₂O₈Se₂ • 1/4 C₃H₆O:

ber.: C 25,46; H 2,09

gef.: C 25,38; H 2,15

4.3.3.6 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SeCH₂)₂C(CH₂OCH₃)(CH₂OH)] (109)

Diese Verbindung wurde nach AAV 3 aus 70 mg (0,255 mmol) 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolan (71) und 129 mg (0,255 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 10 mL trockenem Toluol synthetisiert. Nach der Aufreinigung durch Säulenchromatografie (Eluent: CH₂Cl₂) wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten. Geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung des Komplexes in Benzol bei 7°C erhalten.



Ausbeute: 73 mg (0,132 mmol; 51,7%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 3,06-3,57 (m; 7 H; CH₂OH, OCH₃ und CCH₂O); 1,93-2,41 (m; 5 H; SeCH₂ und OH). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 208,37 (s; CO); 208,32 (s; CO); 75,86 (s; CCH₂O); 66,87 (s; CH₂OH); 59,23 (s; OCH₃); 40,86 (s; CCH₂OH); 15,63 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ¹J_{C-Se} = 85,82 Hz; SeCH₂). ¹H⁷⁷Se HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 72,7 (s; CH₂Se). IR: $\tilde{\nu}$ = 3587 ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 3407, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2063 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2006, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1982, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1962, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: *m/z* = 528 [M-CO]⁺; 500 [M-2CO]⁺; 472 [M-3CO]⁺; 444 [M-4CO]⁺; 416 [M-5CO]⁺; 388 [M-6CO]⁺; 272 [Fe₂Se₂]⁺.

C₁₂H₁₂Fe₂O₈Se₂ (553,829 g/mol)

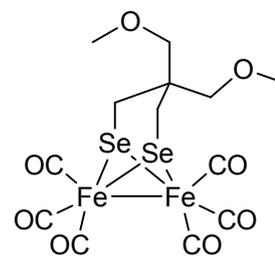
EA für C₁₂H₁₂Fe₂O₈Se₂:

ber.: C 26,02; H 2,18

gef.: C 26,42; H 2,17

4.3.3.7 [Fe(CO)₃]₂[(μ-SeCH₂)₂C(CH₂OCH₃)₂] (110)

Der Komplex konnte durch die Reaktion von 157 mg (0,545 mmol) 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolan (72) und 274 mg (0,545 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 20 mL trockenem Toluol entsprechend AAV 3 synthetisiert werden. Eine Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatografie, wobei eine Mischung aus CH₂Cl₂ und Hexan im Verhältnis 3:1 als Eluent genutzt wurde und ein rotbrauner Feststoff anfiel. Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle genutzt, welche durch langsames Verdunsten einer Lösung des Komplexes in Hexan bei 7°C erhalten wurden.



Ausbeute: 210 mg (0,370 mmol; 67,9%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,26$ (s; 6 H; OCH_3); 3,10 (s; 4 H; CCH_2O); 2,21-2,28 (m; 4 H; SeCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 208,51$ (s; CO); 73,96 (s; CCH_2O); 59,04 (s; OCH_3); 40,92 (s; CCH_2O); 15,48 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 85,50$ Hz; SeCH_2). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 75,43$ (s; CH_2Se). IR: $\tilde{\nu} = 2061$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2020, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1989 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1957, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 542$ $[\text{M-CO}]^+$; 514 $[\text{M-2CO}]^+$; 486 $[\text{M-3CO}]^+$; 458 $[\text{M-4CO}]^+$; 430 $[\text{M-5CO}]^+$; 402 $[\text{M-6CO}]^+$; 272 $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Se}_2$ (567,855 g/mol)

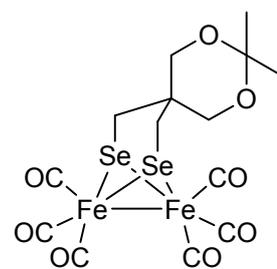
EA für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Se}_2$:

ber.: C 27,50; H 2,48

gef.: C 27,68; H 2,38

4.3.3.8 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SeCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)]$ (111)

Die Synthese des Komplexes erfolgte nach AAV 3 aus 100 mg (0,333 mmol) 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (**73**) und 168 mg (0,333 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 10 mL trockenem Toluol. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ 3:1) wurde ein roter Feststoff erhalten. Die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse benötigten Kristalle wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung der Verbindung in Hexan bei 7°C gewonnen.



Ausbeute: 105 mg (0,181 mmol; 54,3%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 3,50$ (s; 4 H; CH_2O); 2,25 (s; 4 H; CH_2Se); 1,31 (s; 6 H; CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 208,20$ (s; CO); 98,87 (s; OCCH_3); 66,95 (s; CCH_2O); 35,25 (s; CCH_2O); 23,33 (s; CH_3); 17,94 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 85,53$ Hz; CH_2Se). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 69,73$ (s; CH_2Se). IR: $\tilde{\nu} = 2064$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2021 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1999 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1979 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1970 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1948, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 582$ $[\text{M}]^+$; 554 $[\text{M-CO}]^+$; 526 $[\text{M-2CO}]^+$; 498 $[\text{M-3CO}]^+$; 470 $[\text{M-4CO}]^+$; 442 $[\text{M-5CO}]^+$; 414 $[\text{M-6CO}]^+$; 272 $[\text{Fe}_2\text{Se}_2]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Se}_2$ (579,866 g/mol)

EA für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Se}_2 \cdot 1/20 \text{C}_6\text{H}_{14}$:

ber.: C 29,40; H 2,54

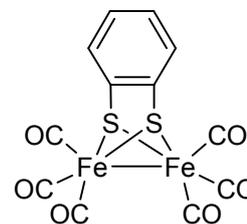
gef.: C 29,56; H 2,44

4.3.4 Weitere Hydrogenasemodelle

4.3.4.1 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**34**)

Literatur: [384,385]

Die Synthese erfolgte nach AAV 3 aus 90 mg (0,633 mmol) 1,2-Benzendithiol und 319 mg (0,633 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 15 mL trockenem Toluol. Nach säulenchromatografischer Aufreinigung (Eluent: Hexan) wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7,07\text{-}7,16$ (m; 2 H; SCCH); 6,57-6,66 (m; 2 H; SCCHCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 207,47$ (s; CO); 147,45 (s; SC); 127,95 (s; SCCH); 126,79 (s; SCCHCH). IR: $\tilde{\nu} = 2077$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2074 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2050 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2031 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2001 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1991 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1980 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1960, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 420$ $[\text{M}]^+$; 392 $[\text{M-CO}]^+$; 364 $[\text{M-2CO}]^+$; 336 $[\text{M-3CO}]^+$; 308 $[\text{M-4CO}]^+$; 280 $[\text{M-5CO}]^+$; 252 $[\text{M-6CO}]^+$; 176 $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^+$.

Ausbeute: 150 mg (0,357 mmol; 56,4%)

$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (419,977 g/mol)

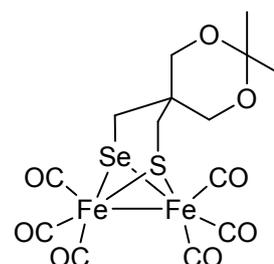
EA für $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_2$:

ber.: C 34,32; H 0,96; S 15,27

gef.: C 34,41; H 0,84; S 15,39

4.3.4.2 $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-SCH}_2)(\mu\text{-SeCH}_2)\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2)]$ (**112**)

Der Komplex konnte nach AAV 3 aus 73 mg (0,288 mmol) 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decan (**80**) und 145 mg (0,288 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 15 mL trockenem Toluol synthetisiert werden. Eine Aufreinigung war durch Säulenchromatografie unter Nutzung eines CH_2Cl_2 -Hexan-Gemisches



(1:1) möglich, wobei ein roter Feststoff isoliert wurde. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse waren durch langsames Verdunsten einer Lösung der Verbindung in Hexan bei 7°C zugänglich.

Ausbeute: 90 mg (0,169 mmol; 58,6%)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 3,48\text{-}3,56$ (m; 4 H; CH_2O); 2,31 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^2J_{\text{H-Se}} = 17,48$ Hz; 2 H; CH_2Se); 2,16 (s; 2 H; CH_2S); 1,31 (s; 6 H; CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 207,75$ (s; CO); 98,88 (s; OCCH_3); 67,59 (s; CCH_2O); 35,61 (s; CCH_2O); 28,10 (s; CH_2S); 24,00 (s; CH_3); 23,34 (s; CH_3); 16,91 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 83,12$ Hz; CH_2Se). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz,

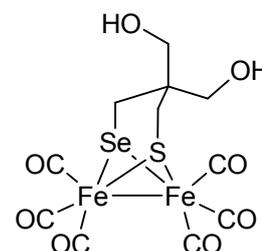
CDCl₃, 24°C): δ = 56,01 (s; CH₂Se). IR: $\tilde{\nu}$ = 2069 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2025 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2004 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1982 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1972 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1950, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: m/z = 534 [M]⁺; 506 [M-CO]⁺; 478 [M-2CO]⁺; 450 [M-3CO]⁺; 422 [M-4CO]⁺; 394 [M-5CO]⁺; 366 [M-6CO]⁺; 224 [Fe₂SSe]⁺.

C₁₄H₁₄Fe₂O₈SSe (532,971 g/mol)

EA für C₁₄H₁₄Fe₂O₈SSe • 1/20 C₆H₁₄: ber.: C 31,97; H 2,76; S 5,97
 gef.: C 32,17; H 2,70; S 6,00

4.3.4.3 [Fe(CO)₃]₂[(μ -SCH₂)(μ -SeCH₂)C(CH₂OH)₂] (113)

Die Substanz konnte nach AAV 3 aus 68 mg (0,319 mmol) 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolan (**79**) und 161 mg (0,319 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 15 mL trockenem Toluol synthetisiert werden. Durch säulenchromatografische Aufreinigung (Eluent: CH₂Cl₂/Aceton 10:1) konnte ein roter Feststoff isoliert werden.



Ausbeute: 64 mg (0,130 mmol; 40,7%)

¹H NMR (400 MHz, Aceton-d₆, 25°C): δ = 4,04 (t; ³J_{H-H} = 5,21 Hz; 2 H; OH); 3,35-3,44 (m; 4 H; CH₂OH); 2,47 (s mit ⁷⁷Se-Satelliten; ²J_{H-Se} = 18,22 Hz; 2 H; CH₂Se); 2,35 (s; 2 H; CH₂S). ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Aceton-d₆, 25°C): δ = 209,28 (s; CO); 65,02 (s; CH₂OH); 43,21 (s; CCH₂OH); 24,62 (s; CH₂S); 15,05 (s; CH₂Se). ¹H⁷⁷Se HMBC NMR (400 MHz, 76 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 61,26 (s; CH₂Se). IR: $\tilde{\nu}$ = 3283, b ($\tilde{\nu}_{\text{OH}}$); 2067 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2017 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2001 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1995 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1980 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1974 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1954, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: m/z = 494 [M]⁺; 466 [M-CO]⁺; 438 [M-2CO]⁺; 410 [M-3CO]⁺; 382 [M-4CO]⁺; 354 [M-5CO]⁺; 326 [M-6CO]⁺; 224 [Fe₂SSe]⁺.

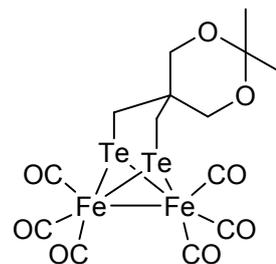
C₁₁H₁₀Fe₂O₈SSe (492,907 g/mol)

EA für C₁₁H₁₀Fe₂O₈SSe • 1/20 C₆H₁₄: ber.: C 27,30; H 2,17; S 6,45
 gef.: C 27,52; H 2,09; S 6,61

4.3.4.4 [Fe(CO)₃]₂[(μ -TeCH₂)₂C(C₅H₁₀O₂)] (114)

In einem Schlenkgefäß wurden 765 mg (6,00 mmol) fein gemörseretes Tellur und 162 mg (4,28 mmol) NaBH₄ vorgelegt und bei 0°C ein Lösungsmittelgemisch aus 20 mL Ethanol und 0,5 mL Wasser unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam bis zum Siedepunkt erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von 604 mg (2,00 mmol) 5,5-Bis(brommethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**56**) und die Reaktionsmischung wurde

erneut zwei Stunden unter Rückfluss gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wurde dreimal mit je 25 mL Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und für fünf Minuten im Stickstoffstrom entgast. Zu dieser Lösung erfolgte die Zugabe von



1,01 g (2,00 mmol) Fe₃(CO)₁₂ und die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde unter Rückfluss (unter Stickstoffatmosphäre) erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand einer säulenchromatografischen Reinigung unterzogen (Eluent: Hexan/CH₂Cl₂ 5:1), wobei ein rotbrauner Feststoff anfiel. Durch langsames Verdunsten einer Lösung des Komplexes in Hexan konnten geeignete Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 54 mg (0,080 mmol; 4,0%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 3,44 (s; 4 H; CH₂O); 2,34 (s; 4 H; TeCH₂); 1,31 (s; 6 H; CH₃). ¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃, 24°C): δ = 209,95 (s; CO); 98,74 (s; CCH₃); 64,87 (s; CCH₂O); 33,50 (s; CCH₂O); 23,29 (s; CH₃); 1,17 (s; TeCH₂). IR: $\tilde{\nu}$ = 2047 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2004, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1978 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1963 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1947 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1931, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: *m/z* = 678 [M]⁺; 650 [M-CO]⁺; 622 [M-2CO]⁺; 594 [M-3CO]⁺; 566 [M-4CO]⁺; 538 [M-5CO]⁺; 510 [M-6CO]⁺; 368 [Fe₂Te₂]⁺.

C₁₄H₁₄Fe₂O₈Te₂ (677,167 g/mol)

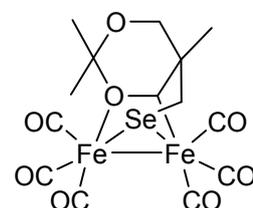
EA für C₁₄H₁₄Fe₂O₈Te₂:

ber.: C 24,83; H 2,08

gef.: C 25,05; H 1,92

4.3.4.5 [Fe(CO)₃]₂[C₈H₁₄O₂Se] (116)

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte nach AAV 3 unter Nutzung von 155 mg (0,701 mmol) 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selena-spiro[3.5]nonan (**78**) und 352 mg (0,701 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 15 mL trockenem Toluol. Zur säulenchromatografischen Aufreinigung



wurde ein Hexan-Dichlormethan-Gemisch im Verhältnis 2:3 genutzt und der Komplex als braunvioletter Feststoff erhalten. Geeignete Kristalle zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung des Komplexes in Hexan bei 7°C erhalten.

Ausbeute: 148 mg (0,296 mmol; 42,1%)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 5,30$ (s; 1 H; CHFe); 3,45 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,46$ Hz; 1 H; CH_2O); 3,38 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,31$ Hz; 1 H; CH_2Se); 3,30 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,39$ Hz; 1 H; CH_2O); 2,74 (d; $^2J_{\text{H-H}} = 11,42$ Hz; 1 H; CH_2Se); 1,25 (s; 3 H; OCCH_3); 1,20 (s; 3 H; OCCH_3); 0,59 (s; 3 H; CH_2CCH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 215,52$ (s; CO); 212,19 (s; CO); 209,88 (s; CO); 107,53 (s; CHFe); 102,30 (s; OCCH_3); 67,28 (s; CH_2O); 52,91 (s; CCHFe); 32,80 (s mit ^{77}Se -Satelliten; $^1J_{\text{C-Se}} = 59,04$ Hz; CH_2Se); 28,72 (s; OCCH_3); 21,92 (s; CH_2CCH_3); 18,43 (s; OCCH_3). $^1\text{H}^{77}\text{Se}$ HMBC NMR (600 MHz, 114 MHz, CDCl_3 , 24°C): $\delta = 31,49$ (s; CH_2Se). IR: $\tilde{\nu} = 2059$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 2008 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1978, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1956 ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$); 1931, b ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$). DEI-MS: $m/z = 502$ $[\text{M}]^+$; 474 $[\text{M-CO}]^+$; 446 $[\text{M-2CO}]^+$; 418 $[\text{M-3CO}]^+$; 388 $[\text{M-3CO-2CH}_3]^+$; 360 $[\text{M-4CO-2CH}_3]^+$; 332 $[\text{M-5CO-2CH}_3]^+$; 304 $[\text{M-6CO-2CH}_3]^+$; 192 $[\text{Fe}_2\text{Se}]^+$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Se}$ (500,906 g/mol)

EA für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Se}$:

ber.: C 33,57; H 2,82

gef.: C 33,50; H 2,66

5 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 249 ff.
- [2] R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3952-3991.
- [3] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today* **2009**, *139*, 244-260.
- [4] O. Bicakova, P. Straka, *Acta Geodyn. Geomater.* **2010**, *7*, 175-188.
- [5] M. Halmann, A. Steinfeld, *Energy* **2006**, *31*, 3171-3185.
- [6] W. Lubitz, E. J. Reijerse, J. Messinger, *Energ. Environ. Sci.* **2008**, *1*, 15-31.
- [7] J. Y. H. Kim, H. J. Cha, *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 1-10.
- [8] C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2004**, *29*, 1443-1450.
- [9] M. Balat, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2008**, *33*, 4013-4029.
- [10] R. B. Gordon, M. Bertram, T. E. Graedel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1209-1214.
- [11] P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4206-4272.
- [12] R. K. Thauer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 919-921.
- [13] E. C. Hatchikian, N. Forget, V. M. Fernandez, R. Williams, R. Cammack, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 357-365.
- [14] M. Frey, *ChemBioChem* **2002**, *3*, 153-160.
- [15] C. Madden, M. D. Vaughn, I. Diez-Perez, K. A. Brown, P. W. King, D. Gust, A. L. Moore, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1577-1582.
- [16] P. D. Tran, J. Barber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13772-13784.
- [17] P. Chenevier, L. Mugherli, S. Darbe, L. Darchy, S. DiManno, P. D. Tran, F. Valentino, M. Ianello, A. Volbeda, C. Cavazza, V. Artero, *C. R. Chimie* **2013**, *16*, 491-505.
- [18] A. Harden, *J. Chem. Soc.* **1901**, *79*, 601-628.
- [19] W. C. C. Pakes, W. H. Jollyman, *J. Chem. Soc.* **1901**, *79*, 386-391.
- [20] H. Kaserer, *Zentr. Bakt. Parasitenk. II* **1906**, *16*, 681-694.
- [21] B. Niklewski, *Zentr. Bakt. Parasitenk. II* **1914**, *40*, 430-433.
- [22] G. Grohmann, *Zentr. Bakt. Parasitenk. II* **1924**, *61*, 256-271.
- [23] J. Tausz, P. Donath, *Zeit. Physiol. Chem.* **1930**, *190*, 141-168.
- [24] M. Stephenson, L. H. Stickland, *Biochem. J.* **1931**, *25*, 205-214.
- [25] D. Das, T. Dutta, K. Nath, S. Meher Kotay, A. K. Das, T. Nejat Veziroglu, *Curr. Sci. India* **2006**, *90*, 1627-1637.
- [26] C. Zirngibl, R. Hedderich; R. K. Thauer, *FEBS Lett.* **1990**, *261*, 112-116.

- [27] C. Zirngibl, W. van Dongen, B. Schwörer, R. von Büнау, M. Richter, A. Klein, R. K. Thauer, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *208*, 511-520.
- [28] S. Dey, P. K. Das, A. Dey, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 42-63.
- [29] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245-2274.
- [30] S. Shima, O. Pilak, S. Vogt, M. Schick, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, U. Ermler, *Science* **2008**, *321*, 572-575.
- [31] T. Hiromoto, K. Ataka, O. Pilak, S. Vogt, M. S. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, R. K. Thauer, S. Shima, U. Ermler, *FEBS Lett.* **2009**, *583*, 585-590.
- [32] T. Hiromoto, E. Warkentin, J. Moll, U. Ermler, S. Shima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6457-6460.
- [33] S. Shima, E. J. Lyon, M. Sordel-Klippert, M. Krauß, J. Kahnt, R. K. Thauer, K. Steinbach, L. X. Xie, L. Verdier, C. Griesinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2547-2551.
- [34] S. Shima, S. Vogt, A. Göbels, E. Bill, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9917-9921.
- [35] L.-C. Song, G.-Y. Zhao, Z.-J. Xie, J.-W. Zhang, *Organometallics* **2013**, *32*, 2509-2512.
- [36] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580-587.
- [37] W. Lubitz, E. Reijerse, M. van Gastel, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4331-4365.
- [38] R. P. Happe, W. Roseboom, A. J. Pierik, S. P. J. Albracht, K. A. Bagley, *Nature* **1997**, *385*, 126.
- [39] K. A. Bagley, E. C. Duin, S. P. J. Albracht, W. H. Woodruff, *Biochemistry* **1995**, *34*, 5527-5535.
- [40] A. J. Pierik, W. Roseboom, R. P. Happe, K. A. Bagley, S. P. J. Albracht, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 3331-3337.
- [41] M. Stein, E. van Lenthe, E. J. Baerends, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5893-5840.
- [42] C. Stadler, A. L. De Lacey, Y. Montet, A. Volbeda, J. C. Fontecilla-Camps, J. C. Conesa, V. M. Fernandez, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4424-4434.
- [43] M. Carepo, D. L. Tierney, C. D. Brondino, T. C. Yang, A. Pamplona, J. Telsler, I. Moura, J. J. G. Moura, B. M. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 281-386.
- [44] V. Niviere, C. Hatchikian, C. Camibillau, M. Frey, *J. Mol. Biol.* **1987**, *195*, 969-971.
- [45] P. Jayapal, M. Sundararajan, I. H. Hillier, N. A. Burton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4086-4094.
- [46] A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. De Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989-12996.
- [47] E. Garcin, X. Vernede, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 557-566.
- [48] A. Volbeda, L. Martin, C. Cavazza, M. Matho, B. W. Faber, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, E. Garcin, M. Rousset, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 239-249.

- [49] S. Förster, M. van Gastel, M. Brecht, W. Lubitz, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 51-62.
- [50] M. Brecht, M. van Gastel, T. Buhrke, B. Friedrich, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13075-13083.
- [51] A. L. De Lacey, V. M. Fernandez, M. Rousset, R. Cammack, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304-4330.
- [52] Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoke, *Structure* **1997**, *5*, 1671-1680.
- [53] Y. Montet, P. Amara, A. Volbeda, X. Vernede, E. C. Hatchikian, J. M. Field, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nat. Struct. Biol.* **1997**, *4*, 523-526.
- [54] H. S. Shafaat, O. Rüdiger, H. Ogata, W. Lubitz, *Biochim. Biophys. Acta* **2013**, *1827*, 986-1002.
- [55] A. Parkin, G. Goldet, C. Cavazza, J. C. Fontecilla-Camps, F. A. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13410-13416.
- [56] L. De Goia, P. Fantucci, B. Guigliarelli, P. Bertrand, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *73*, 187-195.
- [57] C. S. A. Baltazar, V. H. Teixeira, C. M. Soares, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2012**, *17*, 543-555.
- [58] C. S. A. Baltazar, M. C. Marques, C. M. Soares, A. M. De Lacey, I. A. C. Pereira, P. M. Matias, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 948-962.
- [59] G. Fauque, Y. Berlier, M. Czechowski, B. Dimon, P. A. Lespinat, J. A. LeGall, *J. Ind. Microbiol.* **1987**, *2*, 15-23.
- [60] C. P. Wang, R. Franco, J. J. G. Moura, E. P. Day, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 7378-7380.
- [61] P. M. Vignais, L. Cournac, E. C. Hatchikian, S. Elsen, L. Serebryakova, N. Zorin, B. Dimon, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2002**, *27*, 1441-1448.
- [62] M. Birringer, S. Pilawa, L. Flohe, *Nat. Prod. Rep.* **2002**, *19*, 693-718.
- [63] D. L. Hatfield, V. N. Gladyshev, *Mol. Cell. Biol.* **2002**, *22*, 3565-3576.
- [64] M. J. Axley, A. Bock, T. C. Stadtman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 8450-8454.
- [65] M. W. W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115-145.
- [66] H. D. Peck Jr., A. San Pietro, H. Gest, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1956**, *42*, 13-19.
- [67] M. W. W. Adams, L. E. Mortensen, J.-S. Chen, *Biochim. Biophys. Acta* **1981**, *594*, 105-176.
- [68] K. A. Macor, R. S. Czernuszewicz, M. W. Adams, T. G. Spiro, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 9945-9947.
- [69] A. J. Pierik, M. Hulstein, W. R. Hagen, S. P. J. Albracht, *Eur. J. Biochem.* **1998**, *258*, 572-578.
- [70] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon, L. C. Seefeldt, *Science* **1998**, *282*, 1853-1858.
- [71] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13-23.
- [72] Y. Nicolet, C. Cavazza, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 1-8.

- [73] Z. J. Chen, B. J. Lemon, S. Huang, D. J. Swartz, J. W. Peters, K. A. Bagley, *Biochemistry* **2002**, *41*, 2036-2043.
- [74] P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414-4435.
- [75] Y. Nicolet, A. L. De Lacey, X. Vernede, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1596-1601.
- [76] A. Silakov, B. Wenk, E. Reijerse, W. Lubitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6592-6599.
- [77] O. F. Erdem, L. Schwartz, M. Stein, A. Silakov, S. Kaur-Ghumaan, P. Huang, S. Ott, E. J. Reijerse, W. Lubitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1439-1443.
- [78] G. Berggren, A. Adamska, C. Lambertz, T. R. Simmons, J. Esselborn, M. Atta, S. Gambarelli, J.-M. Mouesca, E. Reijerse, W. Lubitz, T. Happe, V. Artero M. Fontecave, *Nature* **2013**, *499*, 66-69.
- [79] E. Silakov, E. J. Reijerse, S. P. J. Albracht, E. C. Hatchikian, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11447-11458.
- [80] Y. Nicolet, J. C. Fontecilla-Camps, M. Fontecave, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, *35*, 10750-10760.
- [81] J. Meyer, *Cell. Mol. Life Sci.* **2007**, *64*, 1063-1084.
- [82] D. W. Mulder, E. M. Shepard, J. E. Meuser, N. Joshi, P. W. King, M. C. Posewitz, J. B. Broderick, J. W. Peters, *Structure* **2011**, *19*, 1038-1052.
- [83] Y. Nicolet, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 13532-13540.
- [84] E. M. Shepard, B. R. Duffus, S. J. George, S. E. McGlynn, M. R. Challand, K. D. Swanson, P. L. Roach, S. P. Cramer, J. W. Peters, J. B. Broderick, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9247-9249.
- [85] E. Pilet, Y. Nicolet, C. Mathevon, T. Douki, J. C. Fontecilla-Camps, M. Fontecave, *FEBS Lett.* **2009**, *583*, 506-511.
- [86] R. C. Driesener, M. C. Challand, S. E. McGlynn, E. M. Shepard, E. S. Boyd, J. B. Broderick, J. W. Peters, P. L. Roach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1687-1690.
- [87] M. Winkler, B. Heil, T. Happe, *Biochim. Biophys. Acta* **2002**, *1576*, 330-334.
- [88] L. Florin, A. Tsokoglou, T. Happe, *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 6125-6132.
- [89] M. Forestier, P. King, L. Zhang, M. Posewitz, S. Schwarzer, T. Happe, M. L. Ghirardi, M. Seibert, *Eur. J. Biochem.* **2003**, *270*, 2750-2758.
- [90] T. J. Wydrzynski, W. Hillier, *Molecular Solar Fuels*, RSC Publishing, Cambridge, **2011**, 288 ff.
- [91] Y. Nicolet, B. J. Lemon, J. C. Fontecilla-Camps, J. W. Peters, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, *25*, 138-143.
- [92] Y. Nicolet, C. Cavazza, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 1-8.
- [93] J. Cohen, K. Kim, P. King, M. Seibert, K. Schulten, *Structure* **2005**, *13*, 1321-1329.
- [94] B. J. Lemon, J. W. Peters, *Biochemistry* **1999**, *38*, 12969-12973.
- [95] B. Bennett, B. J. Lemon, J. W. Peters, *Biochemistry* **2000**, *39*, 7455-7460.
- [96] S. T. Stripp, G. Goldet, C. Brandmayr, O. Sanganas, K. A. Vincent, M. Haumann, F. A. Armstrong, T. Happe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 17331-17336.
- [97] B. Ginovska-Pangovska, M.-H. Ho, J. C. Linehahn, Y. Cheng, M. Dupuis, S. Raagei, W. J. Shaw, *Biochim. Biophys. Acta* **2014**, 131-138.

- [98] D. S. Patil, J. J. G. Moura, S. H. He, M. Teixeira, B. C. Prickril, D. V. DerVartanian, H. D. Peck Jr., J. LeGall, B.-H. Huynh, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 18732-18738.
- [99] A. Adamska, A. Silakov, C. Lambertz, O. Rüdiger, T. Happe, E. Reijerse, W. Lubitz, *Angew. Ch., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11458-11462.
- [100] W. Roseboom, A. L. De Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, S. P. J. Albracht, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 102-118.
- [101] B. J. Lemon, J. W. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3793-3794.
- [102] S. P. J. Albracht, W. Roseboom, E. C. Hatchikian, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 88-101.
- [103] C. V. Propescu, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7877-7884.
- [104] A. Silakov, C. Kamp, E. Reijerse, T. Happe, W. Lubitz, *Biochemistry* **2009**, *48*, 7780-7786.
- [105] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger, E. Reijerse, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4081-4148.
- [106] A. Adamska-Venkatesh, D. Krawietz, J. Siebel, K. Weber, T. Happe, E. Reijerse, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11339-11346.
- [107] A. S. Pereira, P. Tavares, I. Moura, J. J. G. Moura, B. H. Huynh, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2771-2782.
- [108] Z. X. Cao, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3734-3742.
- [109] P. Z. Liu, P. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5175-5182.
- [110] G. Zampella, C. Greco, P. Fantucci, L. De Gioia, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4109-4118.
- [111] M. Tsuda, W. A. Dino, H. Kasai, *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 589-591.
- [112] M. Bruschi, P. Fantucci, L. De Gioia, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1421-1429.
- [113] T. Zhou, Y. Mo, Z. Zhou, K. Tsai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4941-4946.
- [114] M. Bruschi, G. Zampella, P. Fantucci, L. De Gioia, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1620-1640.
- [115] T. Zhou, Y. Mo, A. Liu, Z. Zhou, K. R. Tsai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 923-930.
- [116] A. R. Finkelmann, M. T. Stiebritz, M. Reiher, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 215-221.
- [117] J. I. van der Vlugt, T. B. Rauchfuss, C. Matthew Whaley, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16012-16013.
- [118] H. Reihlen, A. Gruhl, G. von Hessling, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *472*, 268-287.
- [119] H. Reihlen, A. von Friedolsheim, W. J. Oswald, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *465*, 72-96.
- [120] L. F. Dahl, C.-H. Wei, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 328-333.
- [121] W. Hieber, P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *233*, 353-364.
- [122] W. Hieber, C. Scharfenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, *73*, 1012-1021.
- [123] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1958**, *296*, 91-103.
- [124] W. Hieber, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *305*, 265-273.
- [125] S. F. A. Kettle, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3890-3891.
- [126] R. B. King, P. M. Teichel, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3600-3604.

- [127] R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1584-1587.
- [128] D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, C1-C5.
- [129] A. R. Koray, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C34-C36.
- [130] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch., B* **1982**, *37*, 1430-1436.
- [131] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1286-1304.
- [132] D. Seyferth, R. S. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 508-509.
- [133] D. Seyferth, R. S. Henderson, M. K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, C75-C78.
- [134] D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, *Organometallics* **1982**, *1*, 125-133.
- [135] C. Chieh, D. Seyferth, L.-C. Song, *Organometallics* **1982**, *1*, 473-476.
- [136] D. Seyferth, G. B. Womack, L.-C. Song, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* **1983**, *2*, 928-930.
- [137] D. Seyferth, A. Mageed Kiwan, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 219-223.
- [138] D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, G. B. Womack, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 9-17.
- [139] D. Seyferth, C. M. Archer, *Organometallics* **1986**, *5*, 2572-2574.
- [140] D. Seyferth, G. B. Womack, M. K. Gallagher, M. Cowie, B. W. Hames, J. P. Fackler, A. M. Mazany, *Organometallics* **1987**, *6*, 283-294.
- [141] D. Seyferth, G. B. Womack, C. M. Archer, J. C. Dewan, *Organometallics* **1989**, *8*, 430-442.
- [142] M. Cowie, R. L. DeKock, T. R. Wagenmaker, D. Seyferth, R. A. Henderson, M. K. Gallagher, *Organometallics* **1989**, *8*, 119-132.
- [143] D. Seyferth, L. L. Anderson, W. M. Davis, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 271-281.
- [144] D. Seyferth, J. B. Hoke, J. C. Dewan, P. Hofmann, M. Schnellbach, *Organometallics* **1994**, *13*, 3452-3464.
- [145] K. Fauvel, R. Mathieu, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 976-978.
- [146] M. S. Arabi, R. Mathieu, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *23*, L17-L18.
- [147] G. Leborgne, D. Grandjean, R. Mathieu, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 429-438.
- [148] R. Mathieu, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 351-355.
- [149] M. S. Arabi, R. Mathieu, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 199-209.
- [150] J. J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7487-7496.
- [151] R. Mathieu, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 243-252.
- [152] A. Shaver, P. J. Fitzpatrick, K. Steliou, I. S. Butler, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, C59-C62.
- [153] A. Shaver, P. J. Fitzpatrick, K. Steliou, I. S. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1313-1315.
- [154] J. J. Bonnet, R. Mathieu, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2448-2453.

- [155] G. Leborgne, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 201-212.
- [156] H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, J. Y. Lemarouille, D. Grandjean, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4351-4355.
- [157] P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 140-141.
- [158] G. Dettlaf, P. Hübener, J. Klimes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 63-75.
- [159] N. S. Nametkin, B. I. Kolobkov, V. D. Tyurin, A. N. Muratov, A. I. Nekhaev, M. Mavlonov, A. Y. Sideridu, G. G. Aleksandrov, A. V. Lebedev, M. T. Tashev, H. B. Dustov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 393-397.
- [160] A. I. Nekhaev, S. D. Alekseeva, N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, B. I. Kolobkov, G. G. Aleksandrov, N. A. Parpiev, M. T. Tashev, H. B. Dustov, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, C33-C36.
- [161] W. Gaete, J. Ros, R. Yanez, X. Solans, M. Font-Altava, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 316, 169-175.
- [162] W. Gaete, J. Ros, R. Yanez, X. Solans, C. Miravittles, M. Aguilo, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 55-59.
- [163] S. Lotz, P. H. Van Rooyen, M. M. van Dyk, *Organometallics* **1987**, 6, 499-505.
- [164] J. Messelhauser, K. U. Gutensohn, I. P. Lorenz, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 377-388.
- [165] X. Wu, K. S. Bose, E. Sinn, B. A. Averill, *Organometallics* **1989**, 8, 251-253.
- [166] J. L. M. Dillen, M. M. van Dyk, S. Lotz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2199-2203.
- [167] A. J. Banister, I. B. Gorrell, W. Clegg, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2229-2233.
- [168] N. Choi, Y. Kabe, W. Ando, *Organometallics* **1992**, 11, 1506-1513.
- [169] E. Delgado, E. Hernandez, O. Rossell, M. Seco, E. G. Puebla, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 177-184.
- [170] M. D. Westmeyer, T. B. Rauchfuss, A. K. Verma, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7140-7147.
- [171] J.-J. Cherng, Y.-C. Tsai, C.-H. Ueng, G.-H. Lee, S.-M. Peng, M. Shieh, *Organometallics* **1998**, 17, 255-261.
- [172] C. Alvarez-Toledano, J. Enriquez, R. A. Toscano, M. Martinez-Garcia, E. Cortes-Cortes, Y. M. Osornio, O. Garcia-Mellado, R. Gutierrez-Perez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 38-43.
- [173] E. Delgado, E. Hernandez, N. Mansilla, F. Zamora, L. A. Martinez-Cruz, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 14-19.
- [174] W. Imhof, *Organometallics* **1999**, 18, 4845-4855.
- [175] Z.-X. Wang, C.-S. Jia, Z.-Y. Zhou, X.-G. Zhou, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 580, 201-204.
- [176] R. Hourihane, G. Gray, T. Spalding, T. Deeney, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 191-198.

- [177] M. Y. Darensbourg, E. J. Lyon, J. J. Smee, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206-207, 533-561.
- [178] D. J. Evans, C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 268-275.
- [179] X. Liu, S. K. Ibrahim, C. Tard, C. J. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1641-1652.
- [180] J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4273-4303.
- [181] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4152-4205.
- [182] K. A. Vincent, A. Parker, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4366-4413.
- [183] J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4671-4681.
- [184] F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 100-108.
- [185] D. M. Heinekey, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2671-2680.
- [186] G. A. N. Felton, C. A. Mebi, B. J. Petro, A. K. Vanucci, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2681-2699.
- [187] J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1476-1494.
- [188] J. C. Gordon, G. J. Kubas, *Organometallics* **2010**, 29, 4682-4701.
- [189] D. W. Mulder, E. M. Shepard, J. E. Meuser, N. Joshi, P. W. King, M. C. Posewitz, J. B. Broderick, J. W. Peters, *Structure* **2011**, 19, 1038-1052.
- [190] S. Tschierlei, S. Ott, R. Lomoth, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2340-2352.
- [191] M. Wang, L. Chen, X. Li, L. Sun, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 12793-12800.
- [192] M. Y. Darensbourg, R. D. Bethel, *Nature Chemistry* **2012**, 4, 11-13.
- [193] P. D. Tran, J. Barber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 13772-13784.
- [194] M. Wang, L. Chen, L. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6763-6778.
- [195] J. Y. H. Kim, H. J. Cha, *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, 30, 1-10.
- [196] P. Chenevier, L. Mugherli, S. Darbe, L. Darchy, S. DiManno, P. D. Tran, F. Valentino, M. Ianello, A. Volbeda, C. Cavazza, V. Artero, *C. R. Chimie* **2013**, 16, 491-505.
- [197] T. R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave, V. Artero, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 270-271, 127-150.
- [198] A. Le Cloirec, S. P. Best, S. Borg, S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **1999**, 2285-2286.
- [199] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 3178-3180.
- [200] M. Schmidt, S. M. Contakes, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9736-9737.
- [201] M. M. Hasan, M. B. Hursthouse, S. E. Kabir, K. M. Abdul Malik, *Polyhedron* **2001**, 20, 97-101.
- [202] S. Ghosh, G. Hogarth, N. Hollingsworth, K. B. Holt, I. Richards, M. G. Richmond, B. E. Sanchez, D. Unwin, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6775-6792.

- [203] P. Li, M. Wang, C. He, G. Li, X. Liu, C. Chen, B. Akermark, L. Sun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2506-2513.
- [204] J.-F. Capon, S. El Hassnaoui, F. Gloaguen; P. Schollhammer, J. Talarmin, *Organometallics* **2005**, *24*, 2020-2022.
- [205] J. W. Tye, J. Lee, H.-W. Wang, R. Mejia-Rodriguez, J. H. Reibenspies, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5550-5552.
- [206] M.-Q. Hu, C.-B. Ma, X.-F. Zhang, F. Chen, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 840-841.
- [207] M.-Q. Hu, C.-B. Ma, Y.-T. Si, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1370-1375.
- [208] P.-Y. Orain, J.-F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, G. Zampella, L. De Gioia, T. Roisnel, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5003-5008.
- [209] M.-Q. Hu, C.-B. Ma, Y.-T. Si, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1370-1375.
- [210] Y.-N. Feng, F.-F. Xu, R.-P. Chen, N. Wen, Z.-H. Li, S.-W. Du, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 211-217.
- [211] S. Muhammad, S. Moncho, E. N. Brothers, M. Y. Darensbourg, D. J. Darensbourg, A. A. Bengali, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7362-7369.
- [212] M. T. Olsen, M. Bruschi, L. De Gioia, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12021-12030.
- [213] J. Hou, X. Peng, J. Liu, Y. Gao, X. Zhao, S. Gao, K. Han, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4679-4686.
- [214] W.-G. Wang, F. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1796-1803.
- [215] M. L. Singleton, R. M. Jenkins, C. L. Klemashevich, M. Y. Darensbourg, *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 861-874.
- [216] P. I. Volkers, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4793-4799.
- [217] C. M. Thomas, O. Rüdiger, T. Liu, C. E. Carson, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Organometallics* **2007**, *26*, 3976-3984.
- [218] V. Vijaikanth, J. F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 427-430.
- [219] M. L. Singleton, N. Bhuvanesh, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9492-9495.
- [220] J. D. Lawrence, H. Li, T. B. Rauchfuss, M. Bernard, M.-M. Rohmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1768-1771.
- [221] J. D. Lawrence, H. Li, T. B. Rauchfuss, *Chem. Commun.* **2001**, 1482-1483.
- [222] H. Li, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 726-727.
- [223] B. E. Barton, M. T. Olsen, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16834-16835.
- [224] U.-P. Apfel, C. R. Kowol, Y. Halpin, F. Kloss, J. Kübel, H. Görls, J. G. Vos, B. K. Keppler, E. Morera, G. Lucente, W. Weigand, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 1236-1244.

- [225] L.-C. Song, Z.-Y. Yang, H.-Z. Bian, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 3082-3084.
- [226] L.-C. Song, Z.-Y. Yang, H.-Z. Bian, Y. Liu, H.-T. Wang, X.-F. Liu, Q.-M. Hu, *Organometallics*, **2005**, *24*, 6126-6135.
- [227] J. Windhager, M. Rudolph, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2748-2760.
- [228] L.-C. Song, Z.-Y. Yang, Y.-J. Hua, H.-T. Wang, Y. Liu, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2007**, *26*, 2106-2110.
- [229] J. Windhager, H. Görls, H. Petzoldt, G. Mloston, G. Linti, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4462-4471.
- [230] E. S. Donovan, G. S. Nichol, G. A. N. Felton, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *72*, 9-13.
- [231] D. Zheng, M. Wang, L. Chen, N. Wang, M. Cheng, L. Sun, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9255-9258.
- [232] W. Zhong, Y. Tang, G. Zampella, X. Wang, X. Yang, B. Hu, J. Wang, Z. Xiao, Z. Wei, H. Chen, L. De Gioia, X. Liu, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1089-1092.
- [233] Y. Tang, Z. Wei, W. Zhong, X. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1112-1120.
- [234] X. Yang, S. Niu, T. Ichiye, L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15790-15794.
- [235] J. Chen, A. K. Vannucci, C. A. Mebi, N. Okumura, S. C. Borowski, M. Swenson, L. T. Lockett, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *Organometallics* **2010**, *29*, 5330-5340.
- [236] H. Wang, X. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *406*, 113-118.
- [237] J. A. Stanley, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **2007**, *26*, 1907-1911.
- [238] E. S. Donovan, G. S. Nichol, G. A. N. Felton, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *72*, 9-13.
- [239] U.-P. Apfel, Y. Halpin, H. Görls, J. G. Vos, B. Schweizer, G. Linti, W. Weigand, *Chem. Biodiv.* **2007**, *4*, 2138-2148.
- [240] F. Xu, C. Tard, X. Wang, S. K. Ibrahim, D. L. Hughes, W. Zhong, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **2008**, 606-608.
- [241] Y. Wang, Z. Li, X. Zeng, X. Wang, C. Zhan, Y. Liu, X. Zeng, Q. Luo, X. Liu, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1780-1789.
- [242] L.-C. Song, C.-G. Li, J. Gao, B.-S. Yin, X. Luo, X.-G. Zhang, H.-L. Bao, Q.-M. Hu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4545-4553.
- [243] U.-P. Apfel, C. R. Kowol, F. Kloss, H. Görls, B. K. Keppler, W. Weigand, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1084-1088.
- [244] L.-C. Song X.-F. Liu, J.-B. Ming, J.-H. Ge, Z.-J. Xie, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2010**, *29*, 610-617
- [245] L.-C. Song, W. Gao, X. Luo, Z.-X. Wang, X.-J. Sun, H.-B. Song, *Organometallics* **2012**, *31*, 3324-3332.
- [246] U.-P. Apfel, Y. Halpin, M. Gottschaldt, H. Görls, J. G. Vos, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5112-5118.
- [247] K. Menzel, U.-P. Apfel, N. Wolter, R. Rueger, T. Alpermann, F. Steiniger, D. Gabel, S. Foerster, W. Weigand, A. Fahr, *J. Liposome Res.* **2014**, *24*, 59-68.
- [248] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1958**, *296*, 91-103.

- [249] A. J. Mayr, H.-S. Lien, K. H. Pannell, L. Parkanyi, *Organometallics* **1985**, *4*, 1580-1585.
- [250] T. Fässler, D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 297-308.
- [251] S. Gao, J. Fan, S. Sun, X. Peng, X. Zhao, J. Hou, *Dalton Trans.* **2008**, 2128-2135.
- [252] M. K. Harb, U.-P. Apfel, J. Kübel, H. Görls, G. A. N. Felton, T. Sakamoto, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, M. El-khateeb, W. Weigand, *Organometallics* **2009**, *28*, 6666-6675.
- [253] M. K. Harb, T. Niksch, J. Windhager, H. Görls, R. Holze, L. Tori Lockett, N. Okumura, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, M. El-khateeb, W. Weigand, *Organometallics* **2009**, *28*, 1039-1048.
- [254] L.-C. Song, W. Gao, C.-P. Feng, D.-F. Wang, Q.-M. Hu, *Organometallics* **2009**, *28*, 6121-6130.
- [255] L. C. Song, B. Gai, H. T. Wang, Q. M. Hu, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 805-812.
- [256] W. Gao, L.-C. Song, B.-S. Yin, H.-N. Zan, D.-F. Wang, H.-B. Song, *Organometallics* **2011**, *30*, 4097-4107.
- [257] Y.-L. Li, B. Xie, L.-K. Zou, X.-I. Zhang, X. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 74-77.
- [258] U.-P. Apfel, H. Görls, G. A. N. Felton, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, W. Weigand, *Helv. Chim. Acta* **2012**, *95*, 2168-2175.
- [259] M. K. Harb, J. Windhager, T. Niksch, H. Görls, T. Sakamoto, E. R. Smith, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, D. H. Evans, M. El-khateeb, W. Weigand, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10592-10599.
- [260] L.-C. Song, B. Gai, Z.-H. Feng, Z.-Q. Du, Z.-J. Xie, X.-J. Sun, H.-B. Song, *Organometallics* **2013**, *32*, 3673-3684.
- [261] P.-Z. Li, Z.-Q. Liu, *Med. Chem. Res.* **2013**, *22*, 2809-2814.
- [262] M. El-khateeb, M. Harb, Q. Abu-Salem, H. Görls, W. Weigand, *Polyhedron* **2013**, *61*, 1-5.
- [263] C. F. Campana, F. Y.-K. Lo, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3060-3064.
- [264] M. K. Harb, J. Windhager, A. Daraosheh, H. Görls, L. Tori Lockett, N. Okumura, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, M. El-khateeb, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3414-3420.
- [265] J.-F. Capon, S. Ezzaher, F. Gloaguen, F. Y. Petillon, P. Schollhammer, J. Talarmin, T. J. Davin, J. E. McGrady, K. W. Muir, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 2052-2064.
- [266] S. J. Borg, T. Behrsing, S. P. Best, M. Razavet, X. Liu, C. J. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16988-16999.
- [267] D. Chong, I. P. Georgakaki, R. Mejia-Rodriguez, J. Sanabria-Chinchilla, M. P. Soriaga, M. Y. Darensbourg, *Dalton Trans.* **2003**, 4158-4163.
- [268] J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1664-1676.
- [269] R. Mejia-Rodriguez, D. Chong, J. H. Reibenspies, M. P. Soriaga, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12004-12014.
- [270] M. Razavet, S. C. Davies, D. L. Hughes, J. E. Barclay, D. J. Evans, S. A. Fairhurst, X. Liu, C. J. Pickett, *Dalton Trans.* **2003**, 586-595.

- [271] L.-C. Song, C.-G. Li, J.-H. Ge, Z.-Y. Yang, H.-T. Wang, J. Zhang, Q.-M. Hu, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 1973-1979.
- [272] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518-12527.
- [273] A. Le Cloirec, S. P. Best, S. Borg, S. C. Davies, D. J. Evans, D. L. Hughes, C. J. Pickett, *Chem. Commun.* **1999**, 2285-2286.
- [274] X. Zhao, I. P. Georgakaki, M. L. Miller, R. Mejia-Rodriguez, C.-H. Chiang, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3917-3928.
- [275] A. Darchen, H. Mousser, H. Patin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 968-970.
- [276] F. Robin, R. Rumin, J. Talarmin, F. Y. Pétillon, K. W. Muir, *Organometallics* **1993**, *12*, 365-380.
- [277] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3268-3278.
- [278] L. Duan, M. Wang, P. Li, Y. Na, N. Wang, L. Sun, *Dalton Trans.* **2007**, 1277-1283.
- [279] G. A. N. Felton, A. K. Vanucci, J. Chen, L. Tori Lockett, N. Okumura, B. J. Petro, U. I. Zakai, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12521-12530.
- [280] D. Streich, M. Karnahl, Y. Astuti, C. W. Cady, L. Hammarström, R. Lomoth, S. Ott, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1106-1111.
- [281] J.-F. Capon, F. Gloaguen, P. Schollhammer, J. Talarmin, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *595*, 47-52.
- [282] F. Gloaguen, D. Morvan, J.-F. Capon, P. Schollhammer, J. Talarmin, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *603*, 15-20.
- [283] G. A. N. Felton, B. J. Petro, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11290-11291.
- [284] S. J. Borg, S. K. Ibrahim, C. J. Pickett, S. P. Best, *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 852-860.
- [285] F. Huo, J. Hou, G. Chen, D. Guo, X. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3942-3951.
- [286] I. Lalexari, N. Sharghi, *Spectrochim. Acta A* **1967**, *23*, 1948-1951.
- [287] J. Scianowski, J. Rafalski, A. Banach, J. Czaplewska, A. Komoszynska, *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 1089-1096.
- [288] J. Gabriel, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1070-1082.
- [289] E. L. Eliel, V. S. Rao, S. Smith, R. O. Hutchins, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 524-526.
- [290] E. L. Eliel, V. S. Rao, F. G. Riddell, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3583-3590.
- [291] E. L. Eliel, R. O. Hutchins, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2703-2715.
- [292] S. E. Shevchenko, N. P. Volynskii, *Petrol. Chem.* **2008**, *48*, 123-128.
- [293] T. Rohde, O. Huttenloch, F. Osswald, K. Wissel, **2007**, WO2007028761 (A1).
- [294] M. A. Mehdid, A. Djafari, C. Roussel, F. Andreoli, *Molecules* **2009**, *14*, 4634-4643.
- [295] E. W. Abel, P. K. Mittal, K. G. Orrell, V. Sik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 961-966.
- [296] P. Dhar, N. Chidambaram, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1699-1702.

- [297] V. K. Aggarwal, I. W. Davies, R. Franklin, J. Maddock, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2363-2368.
- [298] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, H. R. Sheterian, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2826-2830.
- [299] L. Teuber, C. Christopherson, *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*; 620-622.
- [300] H. J. Backer, A. F. Tamsma, *Rec. Trav. Chim.* **1938**, *57*, 1183-1210.
- [301] C. J. Burns, L. D. Field, J. Morgan, D. D. Ridley, V. Vignevich, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6489-6492.
- [302] T. Niksch, H. Görls, M. Friedrich, R. Oilunkaniemi, R. Laitinen, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 74-94.
- [303] R. Gropeanu, M. Tintas, C. Pilon, M. Morin, L. Breau, R. Turdean, I. Grosu, *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 521-527.
- [304] R. M. Stroud, C. H. Carlisle, *Acta Cryst. B* **1972**, *28*, 304-307.
- [305] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290-296.
- [306] Z. Rafinski, J. Scianowski, A. Wojtczak, *Lett. Org. Chem.* **2009**, *6*, 321-328.
- [307] R. A. Valiulin, A. G. Kutateladze, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 335-338.
- [308] E. Du Prez, E. J. Goethals, *Makromolekul. Chem.* **1971**, *146*, 145-158.
- [309] K. W. Chiu, J. D. Kelly, I. A. Latham, D. V. Griffiths, P. G. Edwards, **1989**, EP311352 (A1).
- [310] B. Raguse, C. J. Burns, **1997**, WO9743274 (A1).
- [311] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [312] S. S. Batsanov, *J. Mol. Struct. - Theochem.* **1999**, *468*, 151-159.
- [313] E. W. Reinheimer, M. Fourmigue, K. R. Dunbar, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, *39*, 723-729.
- [314] L. Teuber, C. Christopherson, *Acta Chem. Scand. B* **1988**, *42*, 629-634.
- [315] J. Dubois, C. Fourès, S. Bory, S. Falcou, M. Gaudry, A. Marquet, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1001-1012.
- [316] Y. Yamamura, T. Shiba, I. Azuma, S. Kusumoto, T. Hirayama, T. Kusama, 1978, DE2728324 (A1).
- [317] H. Staudinger, G. Bier, G. Lorentz, *Makromol. Chem.* **1949**, *3*, 251-258.
- [318] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, R. Beckert, W. D. Habicher, H.-J. Knölker, P. Metz, *Organikum*, 23. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, **2009**.
- [319] R. T. Buwalda, A. Wagenaar, J. B. F. N. Engberts, *Liebigs Ann./ Recueil* **1997**, 1745-1753.
- [320] G.-W. Wang, Y.-C. Liu, X.-Y. Yuan, X.-G. Lei, Q.-X. Guo, *J. Coll. Interface Sci.* **1995**, *173*, 49-53.
- [321] T. Ohkita, Y. Tsuchiya, H. Togo, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7247-7251.
- [322] Y.-S. Shon, T. Randall Lee, *Langmuir* **1999**, *15*, 1136-1140.
- [323] R. N. Ezhov, V. V. Rozhkov, J. R. R. Magjijigapu, A. G. Kutateladze, *J. Sulfur Chem.* **2008**, *29*, 389-400.

- [324] E. Block, E. V. Dikarev, R. S. Glass, J. Jin, B. Li, X. Li, S.-Z. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14949-14961.
- [325] I. Biljan, M. Kralj, T. M. Radic, V. Svetlicic, H. Vancik, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20267-20273.
- [326] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobar, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1362-1369.
- [327] Y.-S. Shon, T. Randall Lee, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8182-8191.
- [328] N. Jahan, N. Paul, C. J. Petropolis, D. Gerrard Marangoni, T. Bruce Grindley, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7762-7773.
- [329] H. Gan, B. C. Gibb, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1395-1397.
- [330] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1497-1502.
- [331] L. Syper, J. Mlochowski, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6119-6130.
- [332] V. P. Ananikov, K. A. Gayduk, I. P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1149-1161.
- [333] L. Syper, J. Mlochowski, *Synthesis* **1984**, *5*, 439-442.
- [334] E. W. Abel, P. K. Mittal, K. G. Orrel, V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1569-1575.
- [335] P. Salama, C. Bernard, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5711-5714.
- [336] H. J. Reich, C. A. Hoeger, W. W. Willis Jr., *Tetrahedron* **1985**, *21*, 4771-4780.
- [337] Y. Y. Rusakov, L. B. Krividin, V. A. Potapov, M. V. Penzik, S. V. Amosova, *Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*, 389-398.
- [338] W. McFarlane, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, *1*, 10-11.
- [339] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3. Auflage, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore, **1999**.
- [340] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1964**.
- [341] R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2676-2683.
- [342] D. B. Werz, B. J. Rausch, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5767-5769.
- [343] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, H. Köppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249-2260.
- [344] R. E. Rosenfield Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4860-4862.
- [345] J. P. Glusker, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *198*, 1-56.
- [346] M. Mellini, S. Merlino, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *32*, 1074-1078.
- [347] K. I. Doudin, R. K. Berge, K. J. Børve, J. Songstad, K. W. Törnroos, *J. Mol. Struct.* **2000**, *554*, 149-161.
- [348] K. K. Bhasin, J. Singh, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 71-76.
- [349] J.-M. Chen, B. K. Santra, C. W. Liu, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1103-1105.
- [350] A. K. Ghosh, D. Ghoshal, M. G. B. Drew, G. Mostafa, N. R. Chaudhuri, *Struct. Chem.* **2006**, *17*, 85-90.

- [351] D. B. Werz, T. H. Staeb, C. Benisch, B. J. Rausch, F. Rominger, R. Gleiter, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 339-342.
- [352] D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10638-10639.
- [353] D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2945-2952.
- [354] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2666-2674.
- [355] Y. Tamura, M. Adachi, T. Kawasaki, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2251-2252.
- [356] I. Cordova-Reyes, E. VandenHoven, A. Mohammed, B. M. Pinto, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 113-116.
- [357] A. P. Arnold, A. J. Canty, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 815-823.
- [358] M. Clarembeau, A. Cravador, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, J. Lucchetti, D. Van Ende, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4793-4812.
- [359] J. Houk, G. M. Whitesides, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 91-102.
- [360] D. Manna, G. Mugesh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4269-4279.
- [361] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1497-1502.
- [362] H. J. Backer, F. S. Winter, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, *56*, 492-509.
- [363] G. Polson, D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 791-794.
- [364] J. D. Chartres, A. M. Groth, L. F. Lindoy, M. P. Lowe, G. V. Meehan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3444-3450.
- [365] W. H. H. Günther, H. G. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2762-2765.
- [366] H. F. Herbrandson, R. H. Wood, *J. Med. Chem.* **1969**, *12*, 620-624.
- [367] D. J. Crouthers, J. A. Denny, R. D. Bethel, D. G. Munoz, M. Y. Darensbourg, *Organometallics* **2014**, *33*, 4747-4755.
- [368] J. W. Tye, M. Y. Darensbourg, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1552-1559.
- [369] M. Karthika, L. Senthilkumar, R. Kanakaraju, *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1203-1218.
- [370] F. H. Allen, C. M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Cryst. B* **1997**, *53*, 696-701.
- [371] U. Thewalt, C. E. Bugg, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8892-8898.
- [372] G. Backes, Y. Mino, T. M. Loehr, T. E. Meyer, M. A. Cusanovich, W. V. Sweeney, E. T. Adman, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2055-2064.
- [373] X. Yang, S. Niu, T. Ichiye, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15790-15794.
- [374] J. B. Koerner, T. Ichiye, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2424-2431.
- [375] P.-H. Zhao, Y.-Q. Liu, G.-Z. Zhao, *Polyhedron* **2013**, *53*, 144-149.
- [376] P.-H. Zhao, Y.-F. Liu • K.-K. Xiong, Y.-Q. Liu, *J. Clust. Sci.* **2014**, *25*, 1061-1068.
- [377] X. Zhao, I. P. Georgakaki, M. L. Miller, J. C. Yarbrough, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9710-9711.
- [378] S. Ott, M. Borgström, M. Kritikos, R. Lomoth, J. Bergquist, B. Akermark, L. Hammarström, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4683-4692.
- [379] J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6193-6195.

- [380] L.-C. Song, Q.-L. Li, Z.-H. Feng, X.-J. Sun, Z.-J. Xie, H.-B. Song, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 1612-1626.
- [381] W. McFarlane, R. J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 13, 1397-1402.
- [382] W. McFarlane, D. S. Rycroft, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 1, 10-11.
- [383] M. K. Harb, H. Görls, T. Sakamoto, G. A. N. Felton, D. H. Evans, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, M. El-khateeb, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3976-3985.
- [384] L. Schwartz, P. S. Singh, L. Eriksson, R. Lomoth, S. Ott, *C. R. Chimie*, **2008**, 11, 875-889.
- [385] J. A. Cabeza, M. A. Martinez-Garcia, V. Riera, D. Ardura, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1998**, 17, 1471-1477.
- [386] M. Shieh, M.-H. Shieh, *Organometallics* **1994**, 13, 920-924.
- [387] M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, W. H. H. Günther, P. N. Nugara, K. A. Belmore, J. L. Atwood, P. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 885-887.
- [388] A. V. Elaev, V. A. Grabelnykh, N. V. Russavskaya, L. V. Klyba, E. R. Zhanchipova, E. P. Levanova, E. N. Sukhomazova, A. I. Albanov, T. V. Mamaseva, N. A. Korchevin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, 77, 90-97.
- [389] E. P. Levanova, T. I. Vakulskaya, S. G. Shevchenko, V. A. Grabelnykh, E. N. Sukhomazova, A. I. Albanov, N. V. Russavskaya, N. A. Korchevin, *Chem. Heterocyc. Compd.* **2008**, 44, 1413-1415.
- [390] H. G. Raubenheimer, L. Linford, A. van A. Lombard, *Synthesis* **1989**, 8, 2062-2063.
- [391] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian09*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [392] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [393] C. Lee, W. W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785-789.
- [394] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1993**, 85, 441-450.
- [395] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431-1441.
- [396] A. K. Justice, M. J. Nilges, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, L. De Gioia, G. Zampella, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5293-5231.
- [397] A. K. Justice, L. De Gioia, M. J. Nilges, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, G. Zampella, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7405-7414.

- [398] A. K. Justice, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6152-6154.
- [399] T. B. Liu, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008-7009.
- [400] C. M. Thomas, T. B. Liu, M. B. Hall, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7009-7024.
- [401] D. Chouffai, G. Zampella, J.-F. Capon, L. de Gioia, F. Gloaguen, F. Y. Pétilion, P. Schollhammer, J. Talarmin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12575-12585.
- [402] S. J. Borg, M. I. Bondin, S. P. Best, M. Razavet, X. Liu, C. J. Pickett, *Biochem. Soc. Trans.* **2005**, *33*, 3-6.
- [403] C. Greco, G. Zampella, L. Bertini, M. Bruschi, P. Fantucci, L. De Gioia, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 108-116.
- [404] K. W. Chiu, J. D. Kelly, I. A. Latham, D. V. Griffiths, P. G. Edwards, **1989**, EP 0311352 (A1).
- [405] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.
- [406] H. J. Backer, H. J. Winter, *Recl. Trav. Ch. Pays-Ba.* **1937**, *56*, 691-698.
- [407] C. F. Works, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 836-838.

6 Anhang

6.1 Cyclovoltammogramme ausgewählter Hydrogenasemodelle

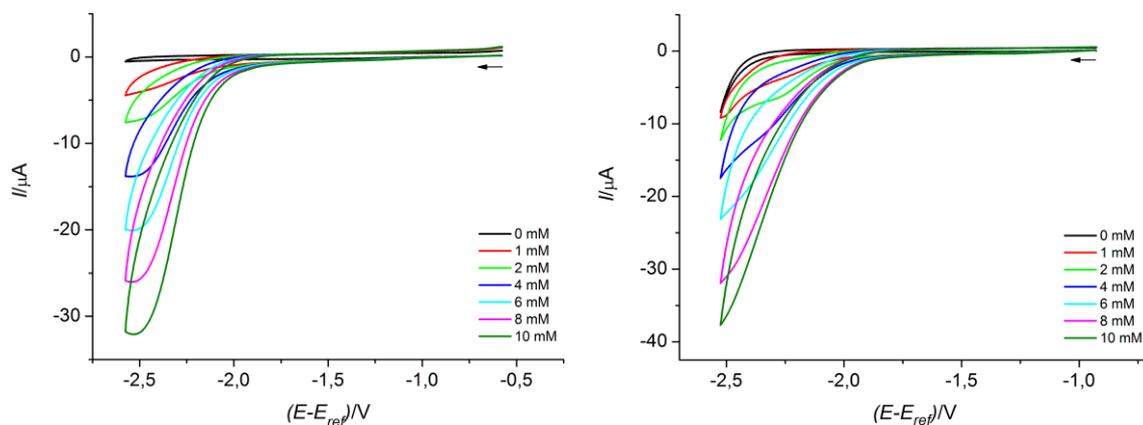


Abbildung A1: Cyclovoltammogramme von Essigsäure bei unterschiedlichen Konzentrationen. Links: Lösungsmittel Acetonitril, rechts: Lösungsmittel Dichlormethan. Scanrate 0,2 V/s, Konzentration von $[Bu_4N][BF_4]$ 0,1 M.

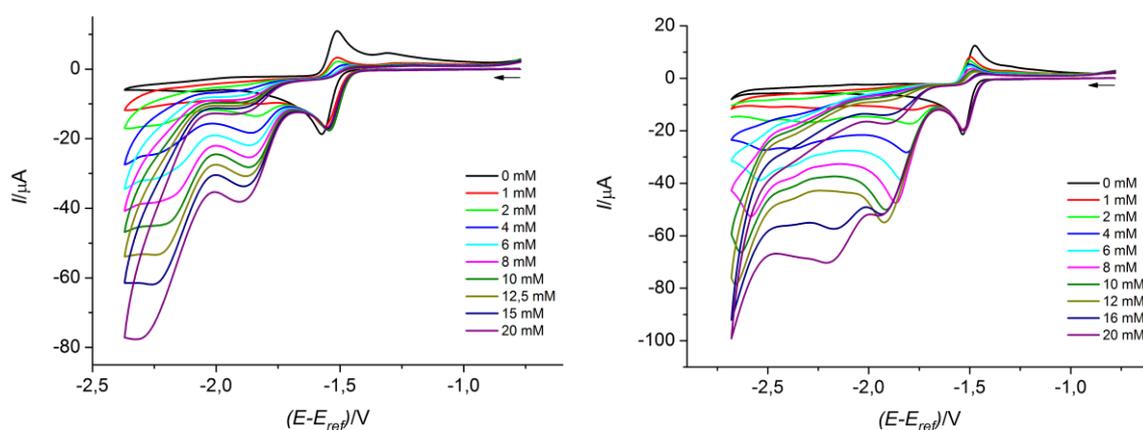


Abbildung A2: Cyclovoltammogramme von **13** (links) und **88** (rechts) in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[Bu_4N][BF_4]$ 0,1 M.

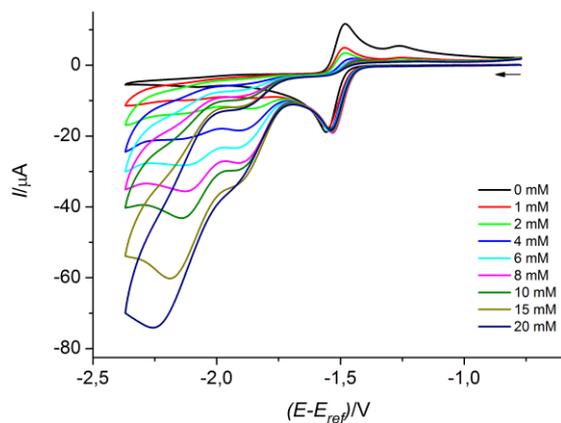


Abbildung A3: Cyclovoltammogramme von **90** in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

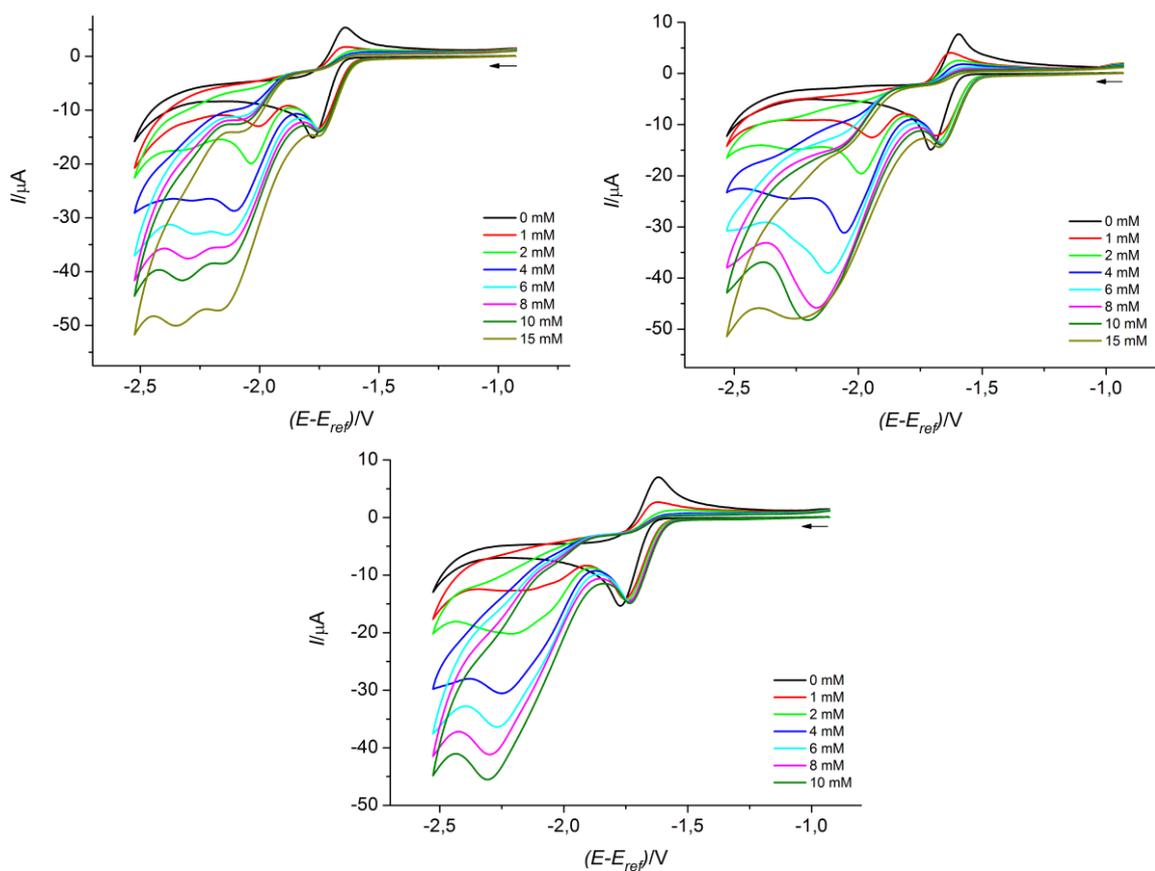


Abbildung A4: Cyclovoltammogramme von **13** (oben links), **88** (oben rechts) und **90** (unten) in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Dichlormethan, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

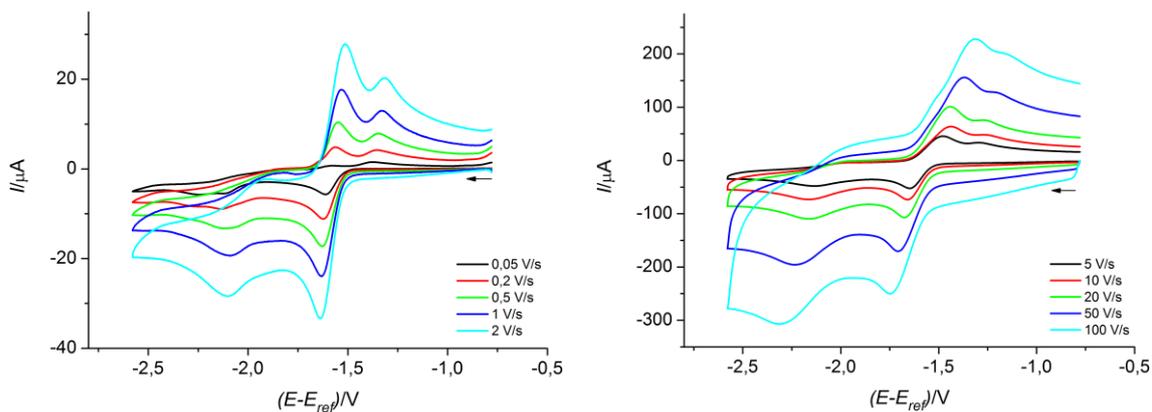


Abbildung A5: Cyclovoltammogramme des methylsubstituierten Komplexes **105** in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

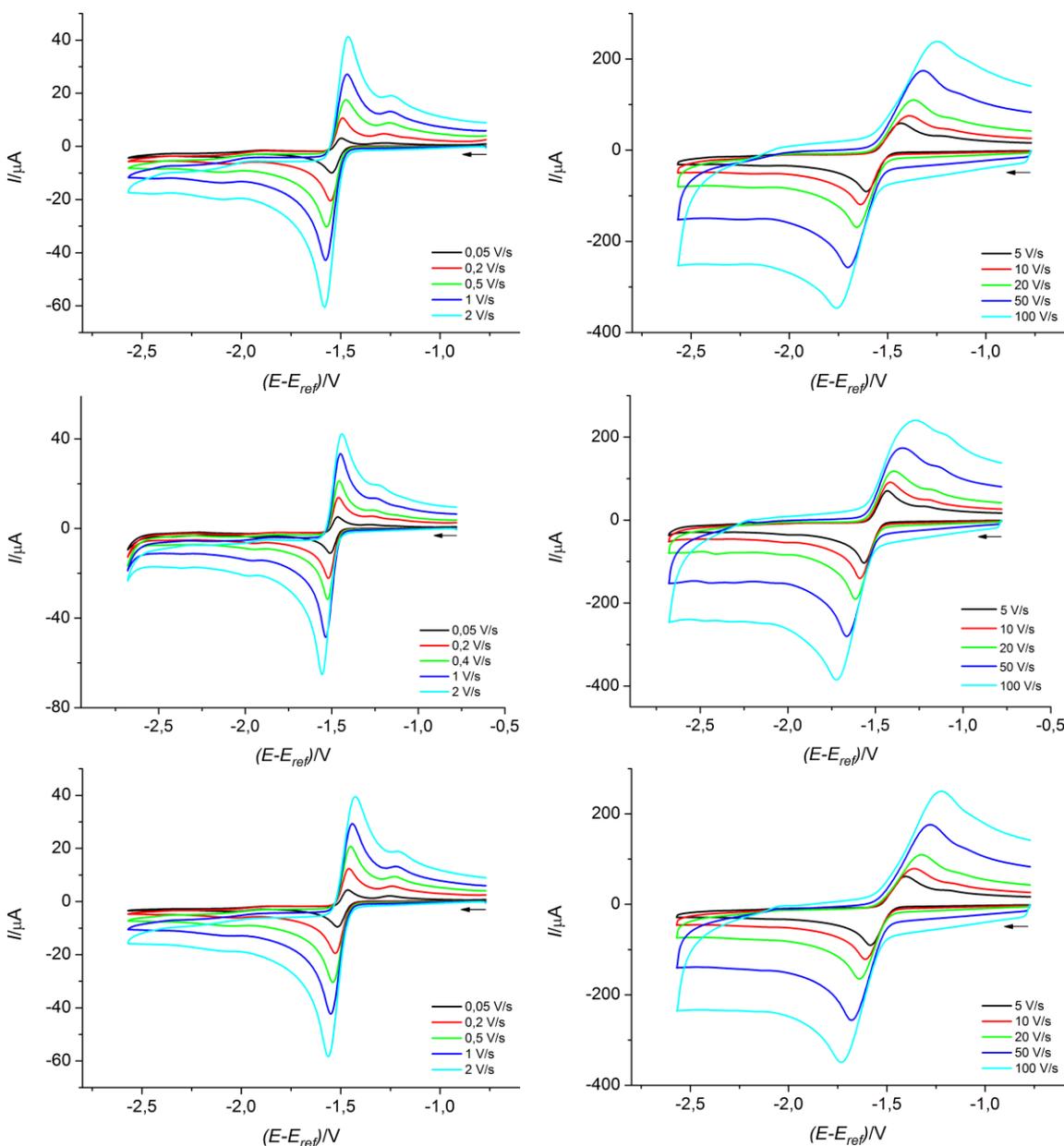


Abbildung A6: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **106** (oben), **108** (mitte) und **110** (unten) in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

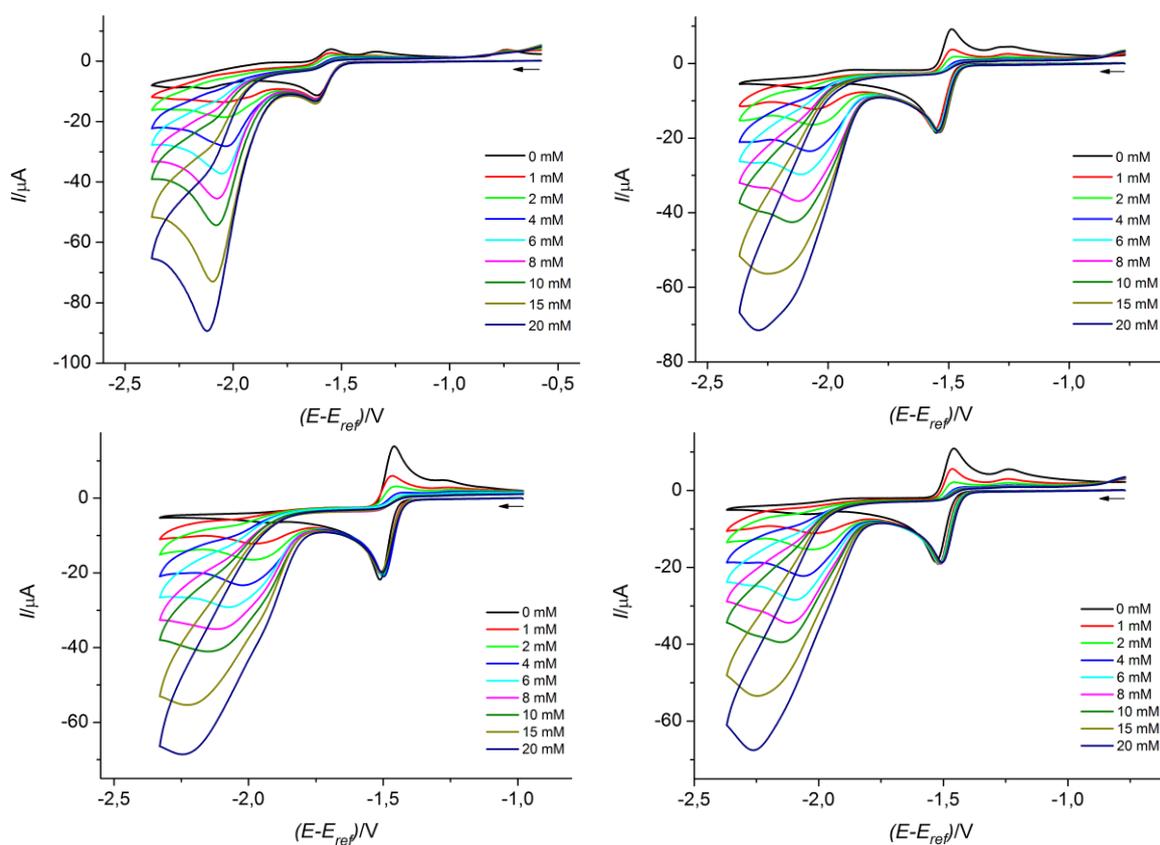


Abbildung A7: Cyclovoltammogramme von **105** (oben links), **106** (oben rechts), **108** (unten links) und **110** (unten rechts) in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

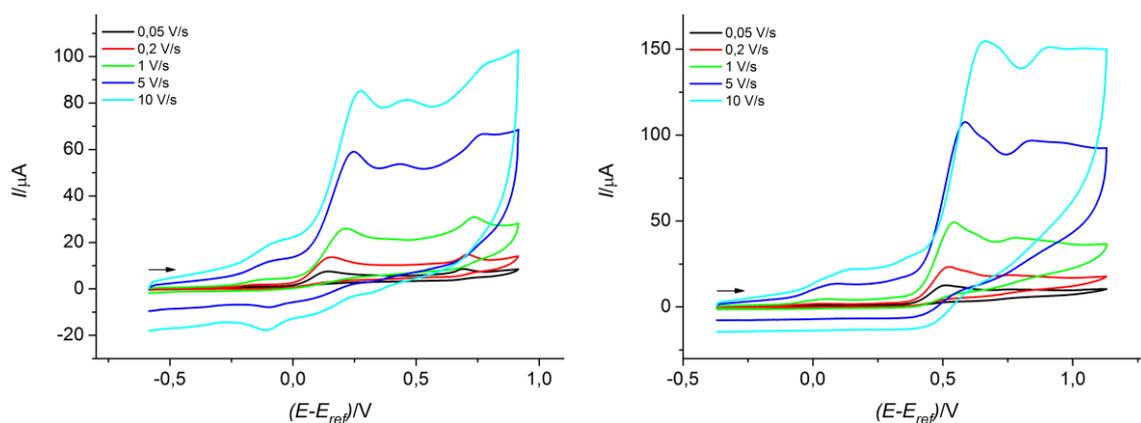


Abbildung A8: Links: Cyclovoltammogramme des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** in Abhängigkeit der Scanrate im Bereich der Oxidation. Rechts: Cyclovoltammogramme des Komplexes **116** in Abhängigkeit der Scanrate im Bereich der Oxidation. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

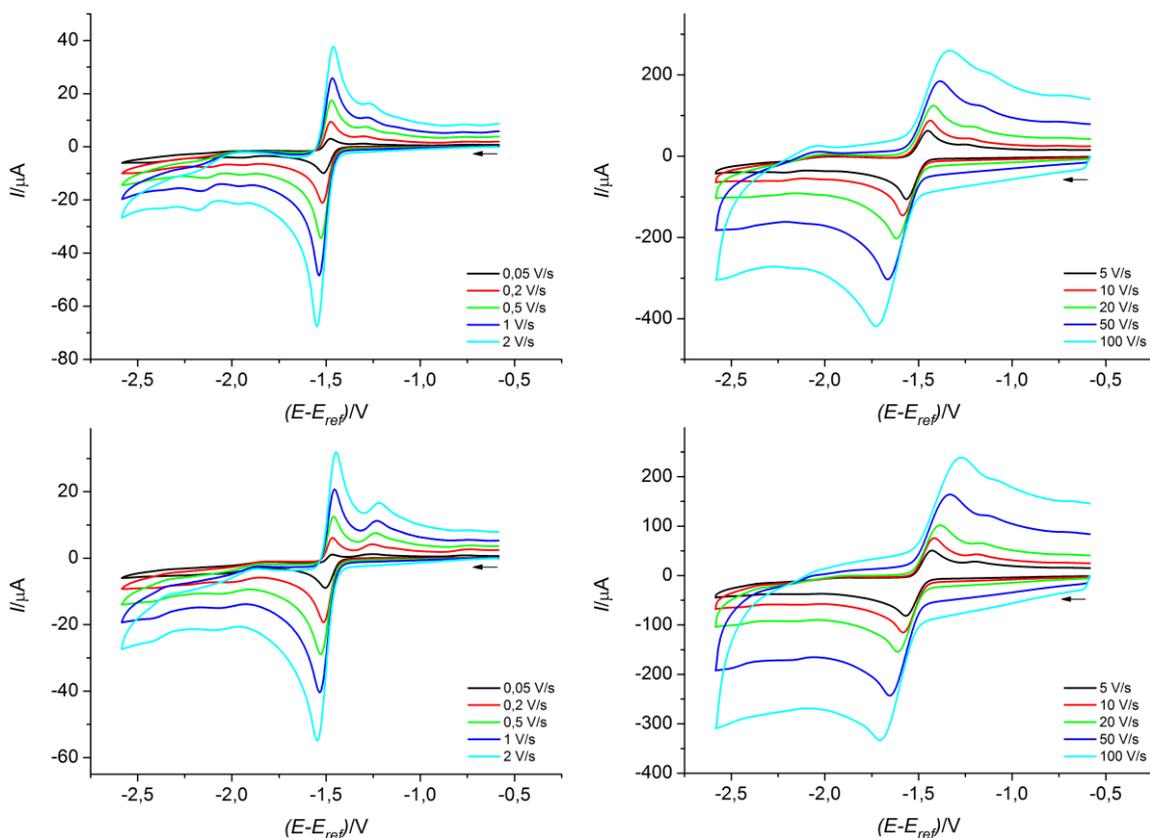


Abbildung A9: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **113** (oben) und **112** (unten) in Abhängigkeit der Scanrate. Lösungsmittel Acetonitril, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

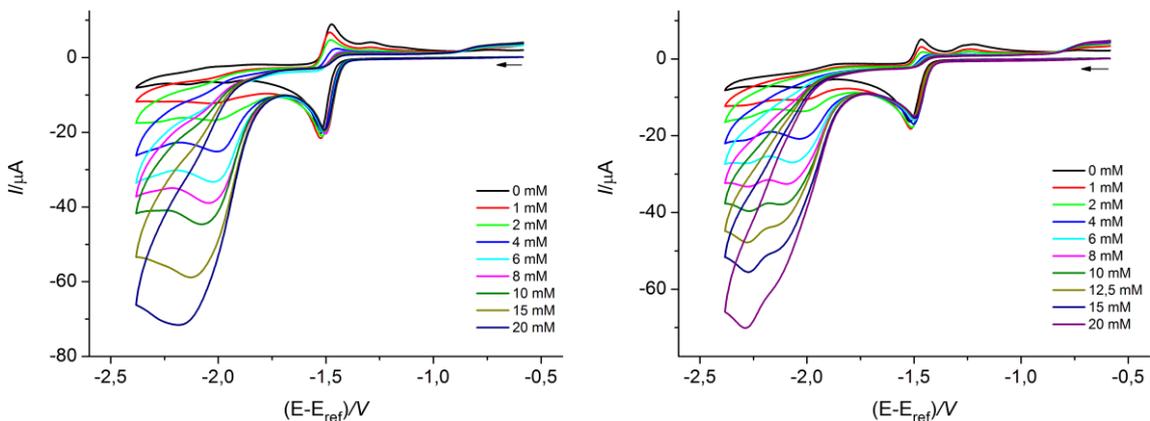


Abbildung A10: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle **113** (links) und **112** (rechts) in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

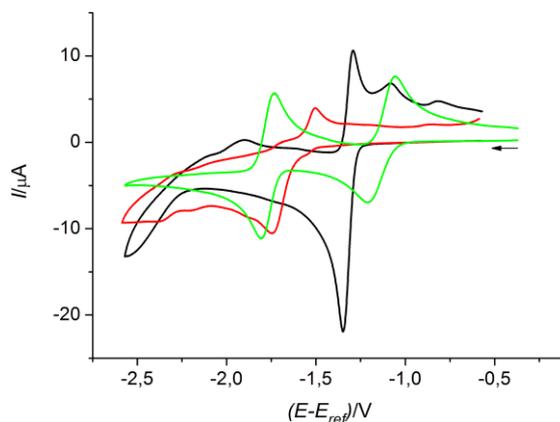


Abbildung A11: Cyclovoltammogramme des bdt-Komplexes **34** (schwarz), des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes **104** (rot) und des Komplexes **116** (grün). Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration der Komplexe 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

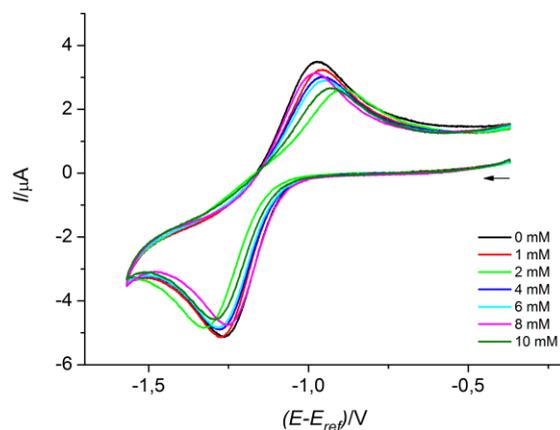
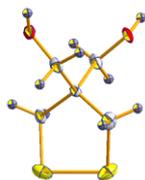


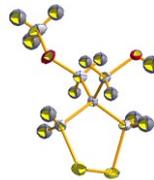
Abbildung A12: Cyclovoltammogramme des Komplexes **116** bis zum ersten Reduktionspeak in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration. Lösungsmittel Acetonitril, Scanrate 0,2 V/s, Konzentration des Komplexes 1 mM, Konzentration von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ 0,1 M.

6.2 Kristallografische Daten

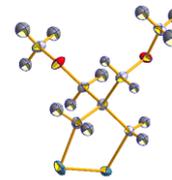
Tabelle A1: Kristallografische Daten von **38**, **39** und **72**.



38



39



72

interner. Ident.-Code	Fo5423	Fo5034	Fo5032
Summenformel	$C_5H_{10}O_2S_2 \times \frac{1}{2}C_6H_6$	$C_6H_{12}O_2S_2$	$C_7H_{14}O_2Se_2$
M_r [$g \cdot mol^{-1}$]	205,318	180,288	288,105
Kristallgröße [mm]	$0,058 \times 0,046 \times 0,042$	$0,06 \times 0,06 \times 0,05$	$0,06 \times 0,06 \times 0,05$
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	5,8461(3)	10,1136(6)	6,9531(3)
b [Å]	8,7016(5)	18,6513(9)	7,8558(3)
c [Å]	10,5624(6)	9,2827(5)	9,3499(3)
α [°]	101,109(2)	90	84,882(2)
β [°]	101,698(3)	99,311(3)	76,824(2)
γ [°]	105,885(3)	90	76,598(2)
V_{EZ} [Å ³]; Z	488,18(5); 2	1727,94(16); 8	483,37(3); 2
ρ_{ber} [$g \cdot cm^{-3}$]	1,397	1,386	1,979
Abs.-Koeff. μ [mm^{-1}]	0,504	0,558	7,603
h	$-6 \leq h \leq 6$	$-13 \leq h \leq 12$	$-9 \leq h \leq 7$
k	$-10 \leq k \leq 10$	$-23 \leq k \leq 24$	$-8 \leq k \leq 10$
l	$-6 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 11$
gem. Reflexe	1468	8365	3002
unabh. Reflexe	1486	3809	2182
Diff.-Elektronendichte (min/max) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	1,134/-0,596	0,948/-0,372	0,452/-0,474
Θ -Bereich [°]	3,64 – 25,03	2,48 – 27,52	2,67 – 27,45
Vollständigk. Θ_{max} [%]	85,5	95,9	99,0
$R1_{all}$ ($R1_{obs}$)	0,0981 (0,0974)	0,0493 (0,0429)	0,0270 (0,0246)
$wR2_{all}$ ($wR2_{obs}$)	0,3138 (0,3132)	0,1123 (0,1073)	0,0557 (0,0538)
GOOF	1,098	1,104	1,121

Tabelle A2: Kristallografische Daten von **73**, **78** und **79**.

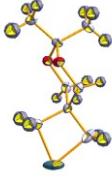
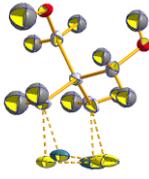
	 73	 78	 79
interner. Ident.-Code	Fo5327	Fo5305	Fo5146
Summenformel	C ₈ H ₁₄ O ₂ Se ₂	C ₈ H ₁₄ O ₂ Se	C ₅ H ₁₀ O ₂ SSe
M _r [g · mol ⁻¹]	300,116	221,156	213,156
Kristallgröße [mm]	0,12 × 0,10 × 0,09	0,07 × 0,06 × 0,02	0,06 × 0,06 × 0,05
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin	monoklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	Pbcn	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	33,4553(12)	15,0541(3)	11,227(2)
<i>b</i> [Å]	5,8925(3)	6,0040(1)	5,8216(12)
<i>c</i> [Å]	10,3182(4)	9,8772(2)	11,571(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	92,705(1)	99,62(3)
γ [°]	90	90	90
V _{EZ} [Å ³]; Z	2034,08(15); 8	891,75(3); 4	745,7(3); 4
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,960	1,647	1,899
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	7,231	4,161	5,241
h	-33 ≤ h ≤ 40	-19 ≤ h ≤ 18	-14 ≤ h ≤ 11
k	-5 ≤ k ≤ 7	-5 ≤ k ≤ 7	-7 ≤ k ≤ 7
l	-8 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 10	-15 ≤ l ≤ 14
gem. Reflexe	6741	5346	4368
unabh. Reflexe	1531	2033	1709
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	2,012/-1,577	0,760/-0,983	1,531/-1,346
Θ-Bereich[°]	3,51 – 25,68	2,71 – 27,52	3,57 – 27,49
Vollständigk. Θ_{max} [%]	79,2	99,2	99,5
R _{1all} (R _{1obs})	0,1157 (0,0849)	0,0335 (0,0303)	0,0762 (0,0654)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,2716 (0,2517)	0,0717 (0,0693)	0,1324 (0,1260)
GOOF	1,103	1,026	1,055

Tabelle A3: Kristallografische Daten von **81•HCl**, **87** und **88**.

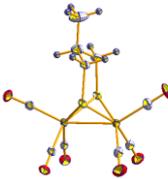
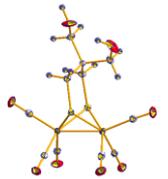
	 81•HCl	 87	 88
interner. Ident.-Code	Fo5059	Fo5392	Fo4459
Summenformel	C ₄ H ₁₀ ClNS ₂	C ₁₀ H ₈ Fe ₂ O ₆ S ₂	C ₁₁ H ₁₀ Fe ₂ O ₈ S ₂
M _r [g · mol ⁻¹]	171,712	399,987	446,012
Kristallgröße [mm]	0,05 × 0,05 × 0,05	0,05 × 0,04 × 0,03	0,06 × 0,03 × 0,03
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin	tetragonal
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	Pbca	P2 ₁ /n	I4 ₁ /a
<i>a</i> [Å]	7,2890(2)	8,7703(2)	26,5730(4)
<i>b</i> [Å]	9,9767(1)	9,8051(3)	26,5730(4)
<i>c</i> [Å]	21,0021(5)	17,2457(5)	8,8956(1)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	102,127(1)	90
γ [°]	90	90	90
V _{EZ} [Å ³]; Z	1527,28(6); 8	1449,93(7); 4	6281,40(15); 16
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,493	1,832	1,887
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	0,950	2,306	2,149
<i>h</i>	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34
<i>k</i>	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 25
<i>l</i>	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gem. Reflexe	8628	9379	18960
unabh. Reflexe	1737	3308	3602
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,297/-0,234	1,665/-0,592	0,948/-0,372
Θ -Bereich[°]	3,40 – 27,44	2,40 – 27,48	2,41 – 27,48
Vollständigk. Θ_{max} [%]	99,7	99,3	99,9
R1 _{all} (R1 _{obs})	0,0256 (0,0222)	0,0325 (0,0307)	0,0414 (0,0356)
wR2 _{all} (wR2 _{obs})	0,0540 (0,0519)	0,0733 (0,0722)	0,0688 (0,0670)
GOOF	1,067	1,107	1,182

Tabelle A4: Kristallografische Daten von **89**, **90** und **91**.

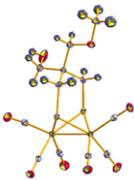
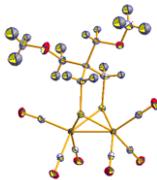
	 89	 90	 91
interner. Ident.-Code	Fo5421	Fo5031	Fo5308
Summenformel	C ₁₂ H ₁₂ Fe ₂ O ₈ S ₂	C ₁₃ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ S ₂	C ₁₄ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ S ₂
M _r [g · mol ⁻¹]	460,039	473,065	486,076
Kristallgröße [mm]	0,054 × 0,043 × 0,032	0,06 × 0,06 × 0,05	0,07 × 0,05 × 0,02
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9,1389(3)	7,6415(2)	11,9370(2)
<i>b</i> [Å]	9,6276(3)	11,1835(3)	12,2072(2)
<i>c</i> [Å]	10,4213(3)	12,3841(3)	13,9728(2)
α [°]	66,299(1)	116,223(1)	87,963(1)
β [°]	78,472(2)	103,455(1)	66,288(1)
γ [°]	85,564(2)	94,860(1)	88,571(1)
V _{EZ} [Å ³]; Z	822,65(4); 2	901,76(4); 2	1862,89(5); 4
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,857	1,746	1,733
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	2,054	1,877	1,819
h	-11 ≤ h ≤ 10	-9 ≤ h ≤ 9	-15 ≤ h ≤ 13
k	-11 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 14	-15 ≤ k ≤ 15
l	-13 ≤ l ≤ 13	-16 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ l ≤ 15
gem. Reflexe	5106	5928	12900
unabh. Reflexe	3676	4090	8450
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,367/-0,299	0,884/-0,352	0,409/-0,311
Θ-Bereich[°]	2,17 – 27,52	2,05 – 27,49	1,90 – 27,47
Vollständigk. Θ_{max} [%]	96,9	98,8	99,1
R _{1all} (R _{1obs})	0,0307 (0,0279)	0,0335 (0,0313)	0,0285 (0,0261)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,0619 (0,0596)	0,0765 (0,0746)	0,0586 (0,0569)
GOOF	1,081	1,064	1,064

Tabelle A5: Kristallografische Daten von **92**, **96** und **98**.

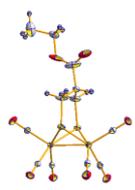
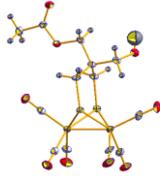
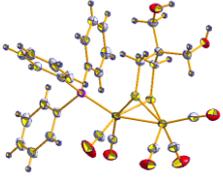
	 92	 96	 98
interner. Ident.-Code	Fo5033	Fo5413	Fo5153
Summenformel	C ₁₅ H ₁₄ Fe ₂ O ₁₀ S ₂	C ₂₆ H ₂₈ Fe ₄ O ₁₆ S ₄	C ₁₂ H ₁₀ Fe ₂ O ₈ S ₂
M _r [g · mol ⁻¹]	530,086	948,131	458,023
Kristallgröße [mm]	0,06 × 0,05 × 0,05	0,054 × 0,043 × 0,035	0,06 × 0,06 × 0,05
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	14,6760(3)	11,2051(2)	15,0987(4)
<i>b</i> [Å]	8,3466(1)	11,4751(2)	9,0291(2)
<i>c</i> [Å]	17,1026(3)	16,4597(3)	13,1964(4)
α [°]	90	79,179(1)	90
β [°]	106,015(1)	79,440(1)	111,492(1)
γ [°]	90	66,330(1)	90
V _{EZ} [Å ³]; Z	2013,67(6); 4	1890,15(6); 2	1673,94(8); 4
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,748	1,666	1,817
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	1,698	1,791	2,019
h	-19 ≤ h ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 19
k	-10 ≤ k ≤ 10	-14 ≤ k ≤ 14	-11 ≤ k ≤ 11
l	-21 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ l ≤ 21	-16 ≤ l ≤ 17
gem. Reflexe	12003	14169	9781
unabh. Reflexe	4586	8461	3813
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,374/-0,275	0,388/-0,331	0,601/-0,620
Θ-Bereich[°]	2,74 – 27,46	1,95 – 27,48	2,80 – 27,46
Vollständigk. Θ_{max} [%]	99,8	97,7	99,6
R _{1all} (R _{1obs})	0,0296 (0,0256)	0,0260 (0,0235)	0,0459 (0,0372)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,0557 (0,0535)	0,0531 (0,0514)	0,0796 (0,0757)
GOOF	1,069	1,068	1,088

Tabelle A6: Kristallografische Daten von **100**, **101** und **104**.

	 100	 101	 104
interner. Ident.-Code	Fo5097	Fo5145	--- ^a
Summenformel	C ₁₅ H ₁₄ Fe ₂ O ₁₀ S ₂	C ₁₃ H ₁₂ Fe ₂ O ₉ S ₂	C ₂₈ H ₂₇ Fe ₂ O ₇ PS ₂ ×H ₂ O
M _r [g · mol ⁻¹]	530,086	488,049	698,303
Kristallgröße [mm]	0,06 × 0,06 × 0,05	0,06 × 0,06 × 0,05	0,35 × 0,17 × 0,05
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	170
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7,5279(1)	7,5204(4)	10,1210(4)
<i>b</i> [Å]	7,5615(2)	10,7101(8)	10,1719(4)
<i>c</i> [Å]	18,4571(5)	12,2858(8)	16,8954(7)
α [°]	82,495(1)	112,665(3)	77,385(3)
β [°]	82,086(1)	100,755(4)	73,793(4)
γ [°]	77,480(1)	91,850(4)	62,984(4)
V _{EZ} [Å ³]; Z	1010,34(4); 2	891,15(10); 2	1479,44(324); 2
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,742	1,819	1,568
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	1,693	1,906	1,224
h	-9 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9	-13 ≤ h ≤ 13
k	-9 ≤ k ≤ 9	-10 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 13
l	-23 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ l ≤ 15	-21 ≤ l ≤ 22
gem. Reflexe	6791	5433	7261
unabh. Reflexe	4573	3963	4613
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,449/-0,304	0,471/-0,441	0,787/-0,397
Θ-Bereich[°]	3,36 – 27,46	2,78 – 27,48	3,08 – 28,28
Vollständigk. Θ_{max} [%]	99,0	97,1	98,9
R _{1all} (R _{1obs})	0,0346 (0,0305)	0,0489 (0,0411)	0,0751 (0,0427)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,0678 (0,0642)	0,0876 (0,0826)	0,1042 (0,0947)
GOOF	1,077	1,126	0,939

^a Die Strukturbestimmung und -verfeinerung wurde für diesen Komplex von Laith Almazahreh an der Universität Brest (Université de Bretagne Occidentale, UBO) durchgeführt.

Tabelle A7: Kristallografische Daten von **105**, **106** und **107**.

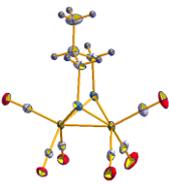
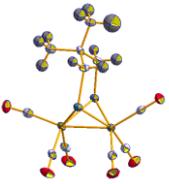
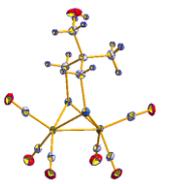
	 105	 106	 107
interner. Ident.-Code	Fo5392	Fo5155	Fo5420
Summenformel	C ₁₀ H ₈ Fe ₂ O ₆ Se ₂	C ₁₁ H ₁₀ Fe ₂ O ₆ Se ₂	C ₁₁ H ₁₀ Fe ₂ O ₇ Se ₂ ×½CH ₃ OH
M _r [g · mol ⁻¹]	493,777	507,803	539,824
Kristallgröße [mm]	0,048 × 0,042 × 0,034	0,06 × 0,06 × 0,06	0,062 × 0,048 × 0,042
Kristallsystem	orthorombisch	orthorhombisch	triklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	Pnma	Pnma	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8,8367(2)	9,1208(4)	8,9136(2)
<i>b</i> [Å]	9,9431(2)	10,1728(5)	12,8668(2)
<i>c</i> [Å]	17,1843(4)	51,123(3)	15,0573(3)
α [°]	90	90	90,836(1)
β [°]	90	90	97,183(1)
γ [°]	90	90	100,764(1)
V _{EZ} [Å ³]; Z	1509,88(6); 4	4743,4(4); 2	1681,94(6); 4
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	2,172	2,133	2,132
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	6,759	6,458	6,084
h	-11 ≤ h ≤ 10	-11 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 11
k	-12 ≤ k ≤ 12	-9 ≤ k ≤ 13	-16 ≤ k ≤ 16
l	-22 ≤ l ≤ 22	-66 ≤ l ≤ 64	-18 ≤ l ≤ 19
gem. Reflexe	10608	10412	11992
unabh. Reflexe	1810	4469	7640
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	1,776/-0,670	0,830/-0,612	0,630/-0,546
Θ-Bereich[°]	2,37 – 27,43	2,04 – 27,55	2,56 – 27,50
Vollständigk. Θ_{max} [%]	99,6	77,4	98,6
R _{1all} (R _{1obs})	0,0261 (0,0249)	0,0441 (0,0361)	0,0308 (0,0275)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,0622 (0,0614)	0,0729 (0,0692)	0,0612 (0,0592)
GOOF	1,085	1,227	1,123

Tabelle A8: Kristallografische Daten von **108**, **109** und **110**.

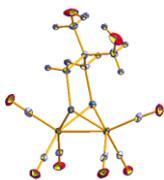
	 108	 109	 110
interner. Ident.-Code	Fo4927	Fo5306	Fo5280
Summenformel	C ₁₁ H ₁₀ Fe ₂ O ₈ Se ₂	C ₁₂ H ₁₂ Fe ₂ O ₈ Se ₂	C ₁₃ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ Se ₂
M _r [g · mol ⁻¹]	539,802	553,829	567,855
Kristallgröße [mm]	0,06 × 0,06 × 0,06	0,073 × 0,062 × 0,026	0,68 × 0,10 × 0,08
Kristallsystem	tetragonal	triklin	monoklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	I4 ₁ /a	P $\bar{1}$	C2/c
<i>a</i> [Å]	26,9243(4)	9,1697(2)	17,1820(4)
<i>b</i> [Å]	26,9243(4)	9,6991(2)	14,8434(4)
<i>c</i> [Å]	8,9234(1)	10,4676(2)	14,6668(3)
α [°]	90	67,161(1)	90
β [°]	90	78,540(1)	97,765(1)
γ [°]	90	86,366(1)	90
V _{EZ} [Å ³]; Z	6468,73(15); 16	840,78(3); 2	3706,31(15); 8
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	2,217	2,188	2,035
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	6,330	6,091	5,530
h	-34 ≤ h ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 11	-22 ≤ h ≤ 22
k	-34 ≤ k ≤ 30	-12 ≤ k ≤ 12	-19 ≤ k ≤ 17
l	-11 ≤ l ≤ 11	-13 ≤ l ≤ 10	-18 ≤ l ≤ 19
gem. Reflexe	18984	5923	11597
unabh. Reflexe	3711	3813	4243
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,483/-0,585	0,518/-0,460	0,477/-0,564
Θ-Bereich[°]	2,40 – 27,48	2,27 – 27,47	2,20 – 27,50
Vollständigk. Θ_{max} [%]	99,8	99,0	99,5
R _{1all} (R _{1obs})	0,0373 (0,0315)	0,0194 (0,0183)	0,0236 (0,0218)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,0610 (0,0590)	0,0436 (0,0427)	0,0525 (0,0513)
GOOF	1,255	1,095	1,059

Tabelle A9: Kristallografische Daten von **111**, **112** und **114**.

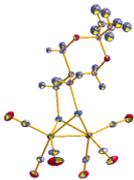
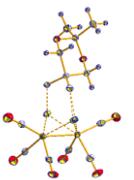
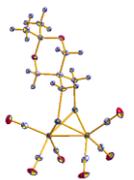
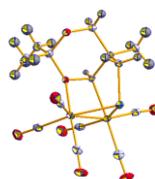
	 111	 112	 114
interner. Ident.-Code	Fo5307	Fo5207	Fo5098
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ Se ₂	C ₁₄ H ₁₀ Fe ₂ O ₈ S _{1,06} Se _{0,94}	C ₁₄ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ Te ₂
M _r [g · mol ⁻¹]	579,866	525,89	677,146
Kristallgröße [mm]	0,06 × 0,05 × 0,02	0,06 × 0,06 × 0,02	0,06 × 0,05 × 0,05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Messtemperatur [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11,3031(2)	11,3209(4)	7,4613(2)
<i>b</i> [Å]	13,0682(2)	12,9715(6)	9,9794(3)
<i>c</i> [Å]	12,8788(2)	12,7430(4)	13,3135(4)
α [°]	90	90	101,997(2)
β [°]	95,538(1)	95,542(2)	92,499(2)
γ [°]	90	90	90,404(2)
V _{EZ} [Å ³]; Z	1893,46(5); 4	1862,55(12); 4	968,61(5); 2
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	2,034	1,875	2,322
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	5,414	3,542	4,487
h	-13 ≤ h ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 14	-9 ≤ h ≤ 9
k	-16 ≤ k ≤ 16	-16 ≤ k ≤ 16	-12 ≤ k ≤ 12
l	-13 ≤ l ≤ 16	-16 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ l ≤ 16
gem. Reflexe	13251	10319	6610
unabh. Reflexe	4337	4245	4386
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,406/-0,440	1,018/-0,572	0,450/-0,729
Θ -Bereich [°]	2,23 – 27,52	2,78 – 27,48	2,73 – 27,53
Vollständigk. Θ_{max} [%]	99,7	99,3	98,3
R _{1all} (R _{1obs})	0,0240 (0,0214)	0,0449 (0,0365)	0,0301 (0,0266)
wR _{2all} (wR _{2obs})	0,0508 (0,0493)	0,0882 (0,0831)	0,0594 (0,0569)
GOOF	1,068	1,125	1,080

Tabelle A10: Kristallografische Daten von **116**.



116

interner. Ident.-Code	Fo5281
Summenformel	C ₁₄ H ₁₄ Fe ₂ O ₈ Se
M _r [g · mol ⁻¹]	500,906
Kristallgröße [mm]	0,55 × 0,09 × 0,07
Kristallsystem	triklin
Messtemperatur [K]	133(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Raumgruppe	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8,4342(3)
<i>b</i> [Å]	8,4688(3)
<i>c</i> [Å]	14,2380(5)
α [°]	93,758(2)
β [°]	105,082(2)
γ [°]	115,498(2)
V _{EZ} [Å ³]; Z	867,72(5); 2
ρ_{ber} [g · cm ⁻³]	1,917
Abs.-Koeff. μ [mm ⁻¹]	3,808
<i>h</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 7
<i>k</i>	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
<i>l</i>	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gem. Reflexe	5208
unabh. Reflexe	3876
Diff.-Elektronendichte (min/max) [e · Å ³]	0,533/-0,675
Θ -Bereich [°]	2,74 – 27,45
Vollständigk. Θ_{max} [%]	98,0
R1 _{all} (R1 _{obs})	0,0259 (0,0239)
wR2 _{all} (wR2 _{obs})	0,0588 (0,0569)
GOOF	1,068

6.3 Abkürzungsverzeichnis

ATR	attenuated total reflection
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acyl
AK	Alkylkette
ap	apikal
b	breit (Spektroskopie)
ba	basal
br	verbrückend
bdt	1,2-Benzendithiolato
ber.	Berechnet
Bu	Butyl
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR) oder distal
DEI	direct electron impact
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EI	electron impact
E_{kat}	katalytisches Potential
ENDOR	electron nuclear double resonance
E_{ox}	Oxidationspotential
E_{red}	Reduktionspotential
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EZ	Elementarzelle
Fc	Ferrocen
FS	Fettsäure
gef.	gefunden
gem.	gemessen
Glu	Glutaminsäure

GOOF	goodness of fit
H ₂ ase	Hydrogenase
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HOMO	highest occupied molecular orbital
HydE	[FeFe]-Hydrogenase Maturase-Protein E
HydG	[FeFe]-Hydrogenase Maturase-Protein G
HYSCORE	hyperfine sublevel correlation
I _{kat}	katalytische Stromstärke
I _{kat, max}	maximale Stromstärke des Katalyseprozesses
I _{ox}	Stromstärke der Oxidation
IR	Infrarot
I _{red}	Stromstärke der Reduktion
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Lys	Lysin
m	Multiplett (NMR)
<i>m/z</i>	Masse-Ladungs-Verhältnis
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>p</i>	para
p	proximal
pds	1,3-Propandiselenolato
pdt	1,3-Propandithiolato
pdte	1,3-Propanditellurolato
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett (NMR)
qi	Quintett (NMR)
R	organischer Rest
radik.	radikalisch
s	Singulett (NMR)
SAM	<i>S</i> -Adenosyl-L-Methionin

SCys	Cystein
SeCys	Selenocystein
Sdp.	Siedepunkt
Ser	Serin
t	Triplett (NMR) oder terminal
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TBDMSCl	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilylchlorid
THF	Tetrahydrofuran
Thr	Threonin
TMS	Tetramethylsilan
TOF	turnover frequency
Tos	Tosyl
unabh.	unabhängig

6.4 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	Schematische Darstellung des aktiven Zentrums der [Fe]-Hydrogenase.....	4
Abbildung 2:	Struktur der [NiFe]-Hydrogenase aus <i>Desulfovibrio gigas</i> und schematische Darstellung des aktiven Zentrums.....	5
Abbildung 3:	Darstellung der [NiFe]-Hydrogenase aus <i>Desulfovibrio gigas</i>	6
Abbildung 4:	Schematische Darstellung des aktiven Zentrums (reduzierte Spezies) des Bakteriums <i>Desulfovibrio baculatum</i>	7
Abbildung 5:	Darstellung der Hydrogenase aus <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> und dessen aktives Zentrum (auch als H-Cluster bezeichnet) im aktiven, oxidierten Zustand.....	10
Abbildung 6:	Schematische Darstellung des aktiven Zentrums in der Proteinmatrix (olivgrün) mit den angedeuteten Transportwegen für Elektronen, Protonen sowie molekularen Wasserstoff	12
Abbildung 7:	Möglicher Protonentransportweg in der Hydrogenase von <i>Desulfovibrio desulfuricans</i> ...	13
Abbildung 8:	Erste Eisencarbonylkomplexe, welche die Strukturmerkmale der Hydrogenasen besitzen	20
Abbildung 9:	Anionische Hydrogenasemodelle, welche CN ⁻ -Liganden enthalten	21
Abbildung 10:	Hydrogenasemodelle, welche durch Substitution eines CO-Liganden am Eisenzentrum erhalten wurden.....	22
Abbildung 11:	Hydrogenasemodelle, welche am Dithiolato-Linker verschiedene Substituenten tragen ...	23
Abbildung 12:	Stickstoffhaltige Hydrogenasemodelle	23
Abbildung 13:	Weitere Hydrogenasemodelle, welche Stickstoffbasen enthalten.....	24
Abbildung 14:	Hydrogenasemodelle mit Sauerstoff und Schwefel als Brückenkopf im Dithiolato-Linker.....	24
Abbildung 15:	Ausgewählte literaturbekannte [FeFe]-Hydrogenasemodelle, welche Hydroxygruppen beinhalten.....	25
Abbildung 16:	Selenhaltige Hydrogenasemodelle	26
Abbildung 17:	Weitere selenhaltige Hydrogenasemodelle	26
Abbildung 18:	Modellkomplexe zur Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften	27
Abbildung 19:	Berechnete Strukturen des bdt-Komplexes 34 sowie des Monoanions als auch des Dianions.....	29
Abbildung 20:	Allgemeine Darstellung der synthetisierten 1,2-Dithiolane, 1,2-Thiaselenolane und 1,2-Diselenolane	31
Abbildung 21:	Übersicht über die synthetisierten 1,2-Dithiolane (36-45) und des 2-Methyl-1,3-Dithiols (35).....	34
Abbildung 22:	¹ H NMR-Spektren des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolans (37) und des bei der säulenchromatografischen Aufreinigung erhaltenen Nebenproduktes.....	36
Abbildung 23:	Wahrscheinliches Nebenprodukt aus der Synthese von 37 : 6-Hydroxymethyl-6-methyl-1,2,3,4-tetrathiepan (54).....	37
Abbildung 24:	Darstellung der Molekülstruktur des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolans (38)	38
Abbildung 25:	Anordnung der Moleküle von 38 im Kristall.....	39
Abbildung 26:	Molekülstruktur des 4-Methoxymethyl-4-hydroxy-methyl-1,2-dithiolans (39)	41
Abbildung 27:	Anordnung der Moleküle von 39 im Kristall	42
Abbildung 28:	Anordnung der Moleküle von 39 im Kristall.....	42
Abbildung 29:	Monothioacetat-Derivat 66 , welches durch zu kurze Reaktionszeit aus 64 als Hauptprodukt erhalten wurde	44
Abbildung 30:	Übersicht über die synthetisierten 1,2-Diselenolan-Derivate.....	46

Abbildung 31:	¹ H NMR-Spektrum des 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolans (70), welches mit dem 3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (74) verunreinigt ist.	49
Abbildung 32:	3-Hydroxymethyl-3-methyl-selenetan (74)	49
Abbildung 33:	Molekülstruktur des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (72)	51
Abbildung 34:	Vergleich der Ringkonformation des 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolans (39) und des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (72).....	52
Abbildung 35:	Anordnung der Moleküle von 72 im Kristall.....	52
Abbildung 36:	Nebenprodukt der Synthese von 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselena-spiro[4.5]decans (73): 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selena-spiro[3.5]nonan (78).....	53
Abbildung 37:	Motiv des 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselena-spiro[4.5]decans (73).....	54
Abbildung 38:	Anordnung des 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselena-spiro[4.5]decans (73) im Kristall.....	54
Abbildung 39:	Weitere synthetisierte Liganden, welche nicht zur Stoffklasse der 1,2-Dithiolane und 1,2-Diselenolane gehören	55
Abbildung 40:	Molekülstruktur des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolans (79).....	56
Abbildung 41:	Anordnung der Moleküle von 79 im Kristall.....	57
Abbildung 42:	Anordnung der Moleküle von 79 im Kristall mit Blick senkrecht zur Achse der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.....	58
Abbildung 43:	Molekülstruktur des 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selena-spiro[3.5]nonans (78)	59
Abbildung 44:	Anordnung der Moleküle von 78 im Kristall.....	60
Abbildung 45:	Molekülstruktur von 1,2-Dithia-5-azepan-Hydrochlorid (81 •HCl)	61
Abbildung 46:	Anordnung der Moleküle von (81 •HCl) im Kristall	61
Abbildung 47:	Anordnung der Moleküle von (81 •HCl) im Kristall mit Blick senkrecht auf die Achse der Wasserstoffbrückenbindungen.....	62
Abbildung 48:	Übersicht über die synthetisierten 1,3-Dithiolato-Komplexe.....	63
Abbildung 49:	Pdt-Komplex (3) und methylsubstituierte Hydrogenasemodelle 87 und 13	64
Abbildung 50:	Molekülstruktur von 87	67
Abbildung 51:	Ausbildung des „rotated state“ (rechts)	68
Abbildung 52:	Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle 27 und 88	69
Abbildung 53:	Molekülstruktur von 88	70
Abbildung 54:	Supramolekulare Anordnung des Komplexes 88	71
Abbildung 55:	Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle 89 und 90	71
Abbildung 56:	Molekülstrukturen von 89 und 90	72
Abbildung 57:	Anordnung der Moleküle von 89 im Kristall.....	74
Abbildung 58:	Molekülstruktur von 96	76
Abbildung 59:	IR-Spektren des methoxysubstituierten Derivates 90 sowie des dimeren Produktes 96 im Bereich der CO-Schwingungen	77
Abbildung 60:	Hydrogenasemodelle 91 und 92	77
Abbildung 61:	Molekülstruktur von 91B (links) sowie Darstellung des Torsionswinkels mit Blick entlang der Fe-Fe-Achse (rechts).....	78
Abbildung 62:	Molekülstrukturen des Hydrogenasemodells 92 sowie des Nebenproduktes 98	79
Abbildung 63:	Mögliches Nebenprodukt bei der Synthese des 1,2-Dithiolans 42 , welches nach Reaktion mit Fe ₃ (CO) ₁₂ das Hydrogenasemodell 98 liefert.....	80
Abbildung 64:	Hydrogenasemodelle 93-95 , welche lange Alkylketten als Substituenten tragen.....	82
Abbildung 65:	Molekülstrukturen der Hydrogenasemodelle 101 und 100	84
Abbildung 66:	Anordnung der Moleküle von 101 im Kristall.....	86
Abbildung 67:	IR-Spektren des Komplexes 88 und 104	88
Abbildung 68:	Molekülstruktur von 104	89
Abbildung 69:	Übersicht über die synthetisierten 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle 105-111	90

Abbildung 70:	Methylsubstituierte Hydrogenasemodelle 105 und 106	91
Abbildung 71:	IR-Spektren des schwefelhaltigen Komplexes 87 und des selenhaltigen Komplexes 105	93
Abbildung 72:	Molekülstrukturen von 105 und 106	95
Abbildung 73:	Hydroxysubstituierte Hydrogenasemodelle 107 und 108	98
Abbildung 74:	Molekülstrukturen von 107 und 108	99
Abbildung 75:	Wasserstoffbrückenbindungssystem des Hydrogenasemodells 108	101
Abbildung 76:	Supramolekulare Anordnung des Komplexes 108	101
Abbildung 77:	Methoxysubstituierte Hydrogenasemodelle 109 und 110	102
Abbildung 78:	Molekülstrukturen von 109 und 110	103
Abbildung 79:	Anordnung der Moleküle von 109 im Kristall.....	105
Abbildung 80:	IR-Spektren von 89 und 109 im Bereich der OH-Schwingungen.....	106
Abbildung 81:	Hydrogenasemodell 111	107
Abbildung 82:	Molekülstruktur von 111	107
Abbildung 83:	Weitere Hydrogenasemodelle mit Dichalkogenolato-Liganden.....	108
Abbildung 84:	IR-Spektren der homologen chalkogenhaltigen Komplexe 91 , 112 , 111 und 114 im Bereich der Carbonylschwingungen.....	111
Abbildung 85:	Molekülstruktur von 112 und 114	112
Abbildung 86:	R-Spektrum des Komplexes 116 im Bereich der Carbonylschwingungen.....	114
Abbildung 87:	Molekülstruktur von 116	115
Abbildung 88:	Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes 3 und des bdt-Komplexes 34	117
Abbildung 89:	Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes 3 und des bdt-Komplexes 34 in Abhängigkeit der Scanrate.....	118
Abbildung 90:	Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes 3 nach verschiedenen Umkehrpunkten.....	118
Abbildung 91:	Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes 3 , des monomethylsubstituierten Komplexes 87 , des dimethylsubstituierten Komplexes 13 und des bdt-Komplexes 34	121
Abbildung 92:	Cyclovoltammogramme des methylsubstituierten Komplexes 87 in Abhängigkeit der Scanrate.....	120
Abbildung 93:	Cyclovoltammogramme des dimethylsubstituierten Komplexes 13 in Abhängigkeit der Scanrate.....	122
Abbildung 94:	Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 13 , 88 und 90	125
Abbildung 95:	Ergebnisse der DFT-Rechnung sowie schematische Darstellung des energetisch günstigsten Zustandes des Dianions von Hydrogenasemodell 88	126
Abbildung 96:	Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 13 , 88 und 90	127
Abbildung 97:	Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 13 , 88 und 90 im Bereich der Oxidation.....	128
Abbildung 98:	Postulierte Struktur der Monokationen der Hydrogenasemodelle 88 (R = OH) und 90 (R = OCH ₃)......	129
Abbildung 99:	Cyclovoltammogramme des pdt-Komplexes 3 und des methylsubstituierten Komplexes 87 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure.....	131
Abbildung 100:	Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 3 , 87 und 13 bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM.....	132
Abbildung 101:	Cyclovoltammogramm des dimethylsubstituierten Komplexes 13 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure.....	133
Abbildung 102:	Cyclovoltammogramm des dimethylsubstituierten Komplexes 13 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure sowie des Umkehrpunktes der Scanrichtung.....	134
Abbildung 103:	Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 13 , 88 und 90 bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM.....	136
Abbildung 104:	Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 13 , 88 und 90 bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM.....	138

Abbildung 105: Cyclovoltammogramme der methylsubstituierten schwefelhaltigen Hydrogenasemodelle 87 und 13 sowie ihre selenhaltigen Pendants 105 und 106	142
Abbildung 106: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 13 und 106 im Bereich der Oxidation	143
Abbildung 107: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 106 , 108 und 110	144
Abbildung 108: Cyclovoltammogramme der monomethylsubstituierten Hydrogenasemodelle 87 und 105 sowie der dimethylsubstituierten Hydrogenasemodelle 13 und 106	145
Abbildung 109: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 106 , 108 und 110 bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM	147
Abbildung 110: Cyclovoltammogramme des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes 104 in Abhängigkeit der Scanrate	149
Abbildung 111: Cyclovoltammogramm des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes 104 nach zwei Zyklen	149
Abbildung 112: Cyclovoltammogramme des Triphenylphosphan-substituierten Komplexes 104 in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration	151
Abbildung 113: Cyclovoltammogramme der hydroxymethylsubstituierten Hydrogenasemodelle 88 , 113 und 108 und der Hydrogenasemodelle 91 , 112 und 111 , welche den Dioxanring als Substituent tragen	152
Abbildung 114: Cyclovoltammogramme der hydroxymethylsubstituierten Hydrogenasemodelle 88 , 113 und 108 und der Hydrogenasemodelle 91 , 112 und 111 , welche den Dioxanring als Substituent tragen	154
Abbildung 115: Cyclovoltammogramme des Komplexes 116 in Abhängigkeit der Scanrate	155
Abbildung 116: Ergebnisse der DFT-Rechnungen der energetisch günstigsten Zustände des neutralen Komplexes 116 , seines Monoanions und seines Dianions	155
Abbildung 117: Cyclovoltammogramme des Komplexes 116 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure	156
Abbildung 118: Synthetisierte 1,2-Dithiolan-Derivate	158
Abbildung 119: Anordnung der Moleküle von 39 im Kristall	159
Abbildung 120: Synthetisierte 1,2-Diselenolan-Derivate	159
Abbildung 121: Weitere synthetisierte Liganden	160
Abbildung 122: Molekülstrukturen von 96 und 116	161
Abbildung 123: Fe-Fe-C _{ap} -Winkel	162
Abbildung 124: Ausbildung des „rotated state“	163
Abbildung 125: Cyclovoltammogramme von 3 , 87 und 13	164
Abbildung 126: Cyclovoltammogramme der schwefelhaltigen Modelle 13 , 88 und 90 und der selenhaltigen Modelle 106 , 108 und 110 bei 10 mM Essigsäure	167
Abbildung A1: Cyclovoltammogramme von Essigsäure bei unterschiedlichen Konzentrationen	234
Abbildung A2: Cyclovoltammogramme von 13 und 88 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure	234
Abbildung A3: Cyclovoltammogramme von 90 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure	235
Abbildung A4: Cyclovoltammogramme von 13 , 88 und 90 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure	235
Abbildung A5: Cyclovoltammogramme des methylsubstituierten Komplexes 105 in Abhängigkeit der Scanrate	236
Abbildung A6: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 106 , 108 und 110 in Abhängigkeit der Scanrate	236
Abbildung A7: Cyclovoltammogramme von 105 , 106 , 108 und 110 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure	237
Abbildung A8: Cyclovoltammogramme der Komplexes 104 und 116 in Abhängigkeit der Scanrate im Bereich der Oxidation	237

Abbildung A9: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 113 und 112 in Abhängigkeit der Scanrate.....	238
Abbildung A10: Cyclovoltammogramme der Hydrogenasemodelle 113 und 112 in Abhängigkeit der Konzentration an Essigsäure.....	238
Abbildung A11: Cyclovoltammogramme Komplexes 34 , 104 und 116	239
Abbildung A12: Cyclovoltammogramme des Komplexes 116 bis zum ersten Reduktionspeak in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration.....	239

6.5 Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Postulierter Mechanismus zur Biosynthese der anorganischen Liganden CO und CN ⁻	11
Schema 2: Mögliche Redoxzustände des aktiven Zentrums der [FeFe]-Hydrogenasen.....	14
Schema 3: Postulierter vereinfachter katalytischer Mechanismus sowie die Änderung der Oxidationsstufen der Eisenzentren und die Besetzung der „freien“ Koordinationstelle.....	17
Schema 4: Mögliche postulierte Katalysemechanismen.....	18
Schema 5: Mögliche Ansätze zur Synthese von Modellverbindungen.....	19
Schema 6: Mögliche intramolekulare Koordination eines Phenolats an das Eisenzentrum des Hydrogenasemodells 23	25
Schema 7: Einige Zersetzungsprodukte während der der Reduktion des Hydrogenasemodells 3	28
Schema 8: Mögliche Wege der katalytischen Wasserstoffgenerierung unter Einwirkung einer Protonenquelle.....	29
Schema 9: Variationsmöglichkeiten der [FeFe]-Hydrogenasemodelle.....	30
Schema 10: Zusammenhang zwischen einem 4,4-substituierten 1,2-Dithiolan und dem reduzierten Analogon, ein in 2,2-Position substituiertes 1,3-Propanditholderivat.....	33
Schema 11: Synthese von 2-Methyl-1,3-Propandithiol (35).....	34
Schema 12: Herstellung von 4,4-Dimethyl-1,2-dithiolan (36).....	35
Schema 13: Synthese von 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-dithiolan (37) und Darstellung der Nebenprodukte des ersten Reaktionsschritts.....	36
Schema 14: Synthese von 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-dithiolan (38) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-dithiaspiro[4.5]decan (41).....	38
Schema 15: Herstellung von 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (39) und 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-dithiolan (40).....	40
Schema 16: Syntheseweg des 1,2-Dithiolan-4,4-dicarbonsäurediethylesters (42).....	43
Schema 17: Synthese des 4,4-Bis(tetradecyl)-1,2-dithiolans (43).....	44
Schema 18: Synthese von 4,4-Bis(tetradecyloxymethyl)-1,2-dithiolan (45) und 4-Tetradecyloxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dithiolan (44).....	45
Schema 19: Synthese des 4-Methyl-1,2-diselenolans (68) und des 4,4-Dimethyl-1,2-diselenolans (69).....	47
Schema 20: Synthese von 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1,2-diselenolan (70).....	48
Schema 21: Synthese des 4-Methoxymethyl-4-hydroxymethyl-1,2-diselenolans (71) und des 4,4-Bis(methoxymethyl)-1,2-diselenolans (72).....	50
Schema 22: Synthese von 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2,3-diselenaspiro[4.5]decan (73).....	53
Schema 23: Synthese des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-thiaselenolans (79) und 8,8-Dimethyl-7,9-dioxa-2-selena-3-thiaspiro[4.5]decans (80).....	55
Schema 24: Synthese des 7,7-Dimethyl-6,8-dioxa-2-selenaspiro[3.5]nonans (78).....	58
Schema 25: Synthese von 1,2-Dithia-5-azepan (81).....	60
Schema 26: Allgemeiner Syntheseweg für die 1,3-Dithiolato-Hydrogenasemodelle.....	64

Schema 27: Möglicher Reaktionsweg zur Entstehung des dimeren Nebenproduktes 96	75
Schema 28: Syntheseweg sowie die dabei erhaltenen Hydrogenasemodelle bei der Veresterung des Bis(hydroxymethyl)-Derivates 88 mit verschiedenen Carbonsäurechloriden.....	83
Schema 29: Synthese des Triphenylphosphan-substituierten Hydrogenasemodells 104	87
Schema 30: Allgemeiner Syntheseweg für die 1,3-Diselenolato-Hydrogenasemodelle.....	90
Schema 31: Syntheseweg für den 1,3-Ditelluolato-Komplex 114	109
Schema 32: Mögliches Intermediat bei der Bildung von Komplex 116	113
Schema 33: Postulierte Katalysemechanismen der disubstituierten Modellkomplexe in Anwesenheit von Essigsäure	135
Schema 34: Allgemeiner Syntheseweg für die 1,3-Dichalkogenolato-Hydrogenasemodelle.....	160

6.6 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Übersicht über die natürlich vorkommenden Hydrogenasen.	4
Tabelle 2: CO-Valenzschwingungen der wichtigsten Redoxzustände der [FeFe]-Hydrogenase aus <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	15
Tabelle 3: Charakteristische chemische Verschiebungen der synthetisierten 1,2-Dithiolanderivate in den ¹ H NMR- und ¹³ C{ ¹ H} NMR-Spektren	46
Tabelle 4: Chemische Verschiebungen der CO-Liganden in den ¹³ C{ ¹ H} NMR-Spektren sowie deren Absorptionsfrequenzen in den IR-Spektren	66
Tabelle 5: Einfluss des Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ CRR'] auf den Torsionswinkel C _{ap} -Fe-Fe-C _{ap} sowie der Winkel Fe-Fe-C _{ap}	73
Tabelle 6: Einfluss des Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-ECH ₂) ₂ CRR'] auf ausgewählte Winkel des C ₃ E ₂ Fe-Ringes.....	96
Tabelle 7: Einfluss des Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ CRR'] auf den Torsionswinkel C _{ap} -Fe-Fe-C _{ap} sowie der Winkel Fe-Fe-C _{ap}	104
Tabelle 8: Elektrochemische Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion (Fe ^I Fe ^I → Fe ⁰ Fe ⁰) und der Oxidation (Fe ^I Fe ^I → Fe ^{II} Fe ^{II}) der schwefelhaltigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SCH ₂) ₂ CRR'] bei einer Konzentration von 1 mM	124
Tabelle 9: Katalytische Kenndaten der schwefelhaltigen Komplexe bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM in Acetonitril.....	140
Tabelle 10: Maximale katalytische Stromstärke des ersten Katalysepeaks ausgewählter Hydrogenasemodelle	141
Tabelle 11: Elektrochemische Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion (Fe ^I Fe ^I → Fe ⁰ Fe ⁰) und der Oxidation (Fe ^I Fe ^I → Fe ^{II} Fe ^{II}) der selenhaltigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ CRR'] bei einer Konzentration von 1 mM.....	144
Tabelle 12: Katalytische Kenndaten der selenhaltigen Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-SeCH ₂) ₂ CRR'] bei einer Essigsäurekonzentration von 10 mM in Acetonitril.....	148
Tabelle 13: Vergleich der elektrochemischen Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion (Fe ^I Fe ^I → Fe ⁰ Fe ⁰) und der Oxidation (Fe ^I Fe ^I → Fe ^{II} Fe ^{II}) der Komplexe 88 , 91 , 108 , 111 , 112 und 113 der allgemeinen Zusammensetzung [Fe(CO) ₃] ₂ [(μ-XCH ₂) ₂ CR ₂] bei einer Konzentration von 1 mM	153
Tabelle 14: Elektrochemische Potentiale der Zwei-Elektronen-Reduktion (Fe ^I Fe ^I → Fe ⁰ Fe ⁰) und der Oxidation (Fe ^I Fe ^I → Fe ^{II} Fe ^{II}) weiterer Hydrogenasemodelle bei einer Konzentration von 1 mM.....	157

Tabelle 15:	Einfluss der Substituenten in Komplexen der allgemeinen Form [Fe(CO) ₃] ₂ (μ-ECH ₂) ₂ CRR' auf den Torsionswinkel C _{ap} -Fe-Fe-C _{ap} sowie die Winkel Fe-Fe-C _{ap}	162
Tabelle 16:	Maximale katalytische Stromstärke des ersten Katalysepeaks OH-haltiger Hydrogenasemodelle	166
Tabelle A1:	Kristallografische Daten von 38, 39 und 72	240
Tabelle A2:	Kristallografische Daten von 73, 78 und 79	241
Tabelle A3:	Kristallografische Daten von 81•HCl, 87 und 88	242
Tabelle A4:	Kristallografische Daten von 89, 90 und 91	243
Tabelle A5:	Kristallografische Daten von 92, 96 und 98	244
Tabelle A6:	Kristallografische Daten von 100, 101 und 104	245
Tabelle A7:	Kristallografische Daten von 105, 106 und 107	246
Tabelle A8:	Kristallografische Daten von 108, 109 und 110	247
Tabelle A9:	Kristallografische Daten von 111, 112 und 114	248
Tabelle A10:	Kristallografische Daten von 116	249

6.7 Verzeichnis der Gleichungen

Gleichung 1:	Ausgewählte Darstellungswege für elementaren Wasserstoff.....	1
Gleichung 2:	Gleichgewicht zwischen elementarem Wasserstoff und Protonen.....	2
Gleichung 3:	Heterolytische Wasserstoffaktivierung	17

6.8 Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Ralf Trautwein
Geburtsdatum	28.04.1984
Geburtsort	Halle (Saale)
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Anschrift	Hanfsack 2 06268 Steigra
E-mail	ralftrautwein@gmx.de
Telefon	015773397939

STUDIUM

9/2009-12/2014	Anfertigung der Dissertation an der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Weigand „Synthese und Elektrochemische Untersuchung von 1,3-Dichalkogenolato-verbrückten [FeFe] Hydrogenase-modellen“
11/2008-8/2009	Anfertigung der Diplomarbeit an der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Weigand „Neuartige Platin ^{II} -Komplexverbindungen der Asparagussäure, ihrer selensubstituierten Derivate sowie weiterer funktionalisierter cyclischer Organyldiselenide“ Abschluss: Diplom Chemie
10/2004-8/2009	Chemiestudium (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

ZIVILDIENTST

7/2003-4/2004	Zivildienst bei der Gemeinde Karsdorf
---------------	---------------------------------------

SCHULAUSBILDUNG

1994-2003	Gymnasium Querfurt Abschluss: Abitur
1990-1994	Grundschule Steigra

BERUFLICHER WERDEGANG

4/2014-11/2014	wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
3/2010-3/2014	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
9/2009-2/2010	wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
2/2008-3/2008, 4/2008-6/2008, 8/2008-9/2008	studentische Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Ort

Datum

Unterschrift

6.9 Publikationen und Präsentationen

Publikationen

The Influence of OH Groups in $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2[(\mu\text{-ECH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) Complexes toward the Cathodic Process

Ralf Trautwein, Laith R. Almazahreh, Helmar Görls, Wolfgang Weigand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1512-1519.

Präsentationen

Platinum(II) Complexes of Asparagusic Acid and its Selenium Derivatives

Ralf Trautwein, Tobias Niksch, Wolfgang Weigand, Vortrag im Rahmen der Konferenz: „Organometallic Complexes Containing Sulfur or Selenium Ligands“ an der Jordan University of Science and Technology in Irbid, Jordanien im Oktober 2008.

Hydroxyfunktionalisierte $[\text{FeFe}]$ -Hydrogenase-Modelle

Ralf Trautwein, Ulf-Peter Apfel, Wolfgang Weigand, Vortrag im Rahmen des Symposiums: „9. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchssymposium“ an der Universität Leipzig im September 2011.

6.10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Professor Dr. Wolfgang Weigand möchte ich mich für die Überlassung dieses interessanten und vielschichtigen Themas, die gewährten Freiheiten während der Arbeiten, die zahlreichen voranbringenden Diskussionen, Ratschläge und Ideen sowie das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Weiterhin bedanke ich mich bei Ihm für die Möglichkeit, an nationalen wie auch internationalen Tagungen teilzunehmen.

Weiterer Dank gilt auch Professor Dr. Wolfgang Imhof sowohl für die Anfertigung des Zweitgutachtens als auch für die Anfertigung einiger DFT-Rechnungen sowie den damit zusammenhängenden Diskussionen, welche mir darüber hinaus einen Einblick in dieses Gebiet der Theoretischen Chemie ermöglichten.

Ganz besonderem Dank bin ich an dieser Stelle auch Dr. M. Rudolph verpflichtet. Ohne seine hilfreichen Diskussionen wäre die Einarbeitung in das Gebiet der Elektrochemie weitaus schwieriger und von weniger Erfolg gekrönt gewesen.

Weiterhin bedanke ich mich bei den aktuellen sowie ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. Wolfgang Weigand für die freundliche Aufnahme, das angenehme Arbeitsklima sowie für die vielen fachlichen Diskussionen und Ratschläge sowie der unempfindlichen Nase gegenüber einiger von mir synthetisierter Substanzen. An dieser Stelle sollen auch die privaten Aktivitäten nicht unerwähnt bleiben, welche dazu beigetragen haben, dass der Aufenthalt in dieser Arbeitsgruppe mir stets in positiver Erinnerung bleiben wird.

Besonderer Dank gilt dabei Dr. Tobias Niksch für die Überlassung des 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,2-diselenolans sowie DC Sebastian Gröber und DC Roman Goy, welche mich durch ihre Korrekturen während der Anfertigung dieser Dissertationsschrift unterstützten.

Zusätzlicher Dank gilt auch DC David Hornig, durch dessen Hilfe die Aufnahme der zahlreichen IR-Spektren ermöglicht wurde.

Auch meinen Forschungspraktikanten muss an dieser Stelle gedankt werden. Ohne ihr Engagement und ihren Forschungsdrang wäre das ein oder andere Ergebnis nicht zustande gekommen.

Einen wesentlichen Beitrag zur Anfertigen dieser Arbeit gilt den technischen Mitarbeitern dieses Instituts, denen ich an dieser Stelle für ihre Geduld, ihre Hilfsbereitschaft sowie für die fachlichen Diskussionen noch einmal besonders danken will.

- Dr. Helmar Görls für die Anfertigung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie den damit zusammenhängenden Auswertungen und konstruktiven Hinweisen
- Dr. Manfred Friedrich, Bärbel Rambach, Gabriele Sentis und Florian Reinhardt für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Dr. Wolfgang Poppitz, Sigrid Schönau und Monika Heineck bezüglich der massenspektroskopischen Untersuchungen
- Beate Lentvogt und Heidrun Schönfeld für die Anfertigung der Elementaranalysen
- Christopher Greiner für die Reparatur und Herstellung diverser Glasgeräte

Weiterer Dank gilt M.Sc. Jana Hildebrandt, welche mich durch ihren ansteckenden Ehrgeiz stets aufs Neue motivierte und mich während der Anfertigung dieser Dissertationsschrift sowohl in wissenschaftlichen als auch in privaten Bereichen unterstützte.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei meinen Eltern für die moralische und finanzielle Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken. Ohne diese wäre an den erfolgreichen Verlauf und Abschluss meines Studiums nicht zu denken gewesen.

6.11 Selbstständigkeitserklärung

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

Ort, Datum

Ralf Trautwein