Beiträge zur bioinspirierten Katalyse

Synthese und Untersuchung einkerniger Nickel- sowie zweikerniger, heterobimetallischer Nickel-Eisenkomplexe im Kontext von [NiFe]-H₂asen und -CODH

vorgelegt von

Nils Lindenmaier (M. Sc. Chemie) aus Nürnberg

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Erster Gutachter: Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Peter Strasser Prof. Dr. Matthias Drieß Prof. Dr. Christian Limberg

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. Oktober 2017

Berlin 2017

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden einkernige Ni- und heterodimere [NiFe]-Komplexe im Kontext der von [NiFe]-H₂ase und -CODH "bioinspirierten" Katalyse synthetisiert und untersucht. Im ersten Teil der Arbeit wurde ein neuartiger Silylen-Pyridin-Hybridligand für die Koordination von Nickel(II)- und Nickel(0)-Spezies entwickelt und auf seine σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften hin analysiert. Der zweite Teil der Arbeit handelt von heterodimeren [NiFe]-Komplexen mit β -diketiminatoligandgestützten Eisenbausteinen und redoxaktivem Nickelzentrum. Hier stand die Aufklärung der elektronischen Strukturen dieser paramagnetischen Komplexe unter Berücksichtigung potentieller Metall-Metall-Bindungen im Mittelpunkt. Im dritten Teil der Arbeit wurde ein bisher unbekannter *S*-oxygenierter [NiFe]-Komplex als strukturelles und schwingungsspektroskopisches Modell für Sulfenatintermediate einer sauerstofftoleranten [NiFe]-H₂ase beschrieben.

Abstract

In this work, mononuclear Ni and heterobimetallic, dinuclear [NiFe] complexes were synthesised and characterised in the context of "bioinspired" catalysis with [NiFe]-H₂ase and -CODH as rolemodels for the structure and function of the target molecules. The first part is about a novel silylen-pyridine hybrid-ligand for the coordination of nickel(II) and nickel(0) species and the evaluation of its σ -donor and π -acceptor abilities. The second part is about heterodimeric [NiFe] complexes based on β -diketiminato ligand supported iron building blocks and a redox-active nickel centre with a structurally flexible ligand sphere. Here, a focus laid on the electronic structure elucidation of these paramagnetic complexes, also with regard to potential metal-metal bonding. In the third part, a novel *S*-oxygenated [NiFe] complex is presented as a structural and vibrational spectroscopic model for sulfenate intermediates of an oxygen-tolerant [NiFe]-H₂ase.

Inhaltsverzeichnis

I	Eiı	nführung	1			
1	Bio i 1.1 1.2 1.3	 Bioinspirierte Katalyse Bioinspirierte Katalyse als Gestaltungskonzept				
2	Bio	logische Vorbilder für die Umwandlung von H ₂ und CO ₂	7			
	2.1	Hydrogenasen2.1.1Allgemeines2.1.2[NiFe]-Hydrogenasen	7 7 8			
	2.2	Kohlenmonoxiddehydrogenasen2.2.1Allgemeines2.2.2[NiFe]-Kohlenmonoxiddehydrogenasen	11 11 12			
3	Biomimetische Modelle für [NiFe]-H₂asen und -CODH					
	3.13.2	Modellverbindungen für Hydrogenasen3.1.1Strukturelle [NiFe]-H2ase-Modelle3.1.2Funktionelle [NiFe]-H2ase-Modelle3.1.3Offene Forschungsfragen im Bereich der [NiFe]-H2ase-ModelleModellverbindungen für das Cluster C der [NiFe]-CODH	17 17 18 22 24			
4	Aufgabenstellung					
	4.1 4.2 4.3 4.4	Allgemeine Aufgabenstellung	27 28 29 30			
II	Sy on	nthese, Charakterisierung und Untersuchungen zur Koordinati- schemie eines Silyl(en)-Pyridin-Chelatliganden	31			
5	Syn mie 5.1	these, Charakterisierung und Untersuchungen zur Koordinationsche- eines neuartigen Silylen-Pyridin-HybridligandenEinleitung5.1.1Tetrelene5.1.2N-Heterocyclische Silylene5.1.3Reaktivität von Tetrelenen	33 33 33 34 35			

		5.1.4	N-Heterocyclische Silylene als Liganden in der übergangsmetall-	26
	5.2	Ridand	vermittelten Katalyse	30 27
	5.2 5.3	Synthe	ale Shylen)-Hydhunganden	30
	5.5 5.4	Synthe	ese und Charakterisierung des Silvlen-Pyridin-Nickelkomplexes 7	42
	5.5	Disku	ese und Charakterisierung des Snyler-1 yndir-Nickerkompiekes 7 .	46
	5.5	Unter	suchungen zur Reaktivität	49
	0.0	561	Forschungsstand der nickelkatalysierten Hydrierung von Ketonen	50
		5.6.2	Forschungsstand auf dem Gebiet der Nickelformiatkomplexe	51
		563	Versuche zur nickelkatalvsierten Hydrierung eines Ketons	51
		5.6.4	Versuche zur He-Aktivierung. Stabilisierung von Nickelhydriden	01
		0.0.1	und Untersuchung der Hydridübertragung auf CO ₂	52
		5.6.5	Fazit	53
III	Un	tersuc	hungen zur elektronischen Struktur von paramagnetischen	
	he	terobii	metallischen [NiFe]-Komplexen mit redoxaktivem Nickel-	
	zei	ntrum		55
6	Unte	ersuch	ungen zur elektronischen Struktur von naramagnetischen he-	
Ŭ	tero	bimeta	llischen [NiFe]-Komplexen mit redoxaktivem Nickelzentrum	57
	6.1	Einleit		57
	6.2	Ergeb	nisse und Diskussion	59
		6.2.1	Svnthese	59
		6.2.2	Molekülstrukturen der Verbindungen 14-17	61
		6.2.3	Paramagnetische ¹ H-NMR-Spektroskopie	63
		6.2.4	Experimentelle Aufklärung der elektronischen Strukturen	66
		6.2.5	DFT-Berechnungen	72
		6.2.6	Cyclovoltammetrie und UV-vis-NIR-Spektroelektrochemie	75
	6.3	Einorc	Inung der Ergebnisse	77
			0 0	
IV	Eir	n neua	rtiger S-oxygenierter Nickel-Eisenkomplex als strukturel-	
	les	s Mode	ell für Sulfenatintermediate einer sauerstofftoleranten Hy-	
	dro	ogenas	Se la	79
7	Fin	neuart	iger S-oxygenierter Nickel-Eisenkomplex als strukturelles Mo-	
'	dell	für Sul	Ifenatintermediate einer sauerstofftoleranten Hydrogenase	81
	7.1	Einleit	ung	81
		7.1.1	Freie Sulfensäuren und Koordinationschemie von Sulfenatoliganden	1 82
		7.1.2	Bioinspirierte Modellkomplexe des (S-)oxygenierten aktiven Zen-	
		,,,,,	trums der [NiFe]-H2ase	83
	7.2	Ergeb	nisse und Diskussion	85
		7.2.1	Synthese und strukturelle Charakterisierung	85
		7.2.2	Elektrochemische Untersuchung	87
		7.2.3	Aufklärung der elektronischen Strukturen	87
		7.2.4	DFT-Berechnungen	89
		7.2.5	Schwingungsspektroskopische Studien	91
	7.3	Zusan	menfassung der Ergebnisse	93

8	Versuche zur Darstellung S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen 95					
	8.1	Vorbemerkungen				
	8.2 Synthese und Charakterisierung nicht-S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit					
	Fp-Bausteinen					
		8.2.1 Syntheseroute A, Schritt 1 mit Fp[BF4] als Eisenbaustein	96			
		8.2.2 Charakterisierung von 24 und 25	97			
		8.2.3 Syntheseroute A, Schritt 2: Bestrahlungsexperimente mit UV-Licht 1	00			
		8.2.4 Charakterisierung von 26 und 27	01			
		8.2.5 Syntheseroute B, Schritt 1 mit FpI als Eisenbaustein	106			
		8.2.6 Charakterisierung von 28 und 29	06			
		8.2.7 Syntheseroute B, Schritt 2: Salzmetathese mit [NH ₄][PF ₆] 1	107			
		8.2.8 Charakterisierung von 30 und 31	107			
		8.2.9 Fazit	107			
	8.3 Versuche zur Darstellung S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen					
		8.3.1 Syntheseroute A mit Fp[BF ₄] als Eisenbaustein	108			
		8.3.2 Syntheseroute A, Schritt 2: Bestrahlungsexperiment mit UV-Licht 1	10			
		8.3.3 Syntheseroute B mit FpI als Eisenbaustein	13			
		8.3.4 Diskussion der Syntheseversuche <i>S</i> -oxygenierter [NiFe]-Komplexe				
		mit Fp-Bausteinen 1	14			
v	7		47			
V	Zu	sammentassung				
V	Fx	perimenteller Teil 1	25			
•						
9	Gen	erelle Vorbemerkungen 1	27			
	9.1	Präparative Aspekte	27			
		9.1.1 Verwendete Chemikalien	27			
		9.1.2 Synthese von Vorläuferverbindungen	27			
	9.2	Analytische Methoden	27			
		9.2.1 NMR-Spektroskopie	27			
		9.2.2 IR-Spektroskopie	28			
		9.2.3 Resonanz-Ramanspektroskopie	28			
		9.2.4 UV-vis Spektroskopie	28			
		9.2.5 Schmelzpunktbestimmung	28			
		9.2.6 Gaschromatographie (GC)-Massenspektrometrie (MS) 1	28			
		9.2.7 Massenspektrometrie	29			
		9.2.8 Elementaranalytik	29			
		9.2.9 SQUID-Magnetometrie	29			
		9.2.10 ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	30			
		9.2.11 EPR-Spektroskopie	30			
		9.2.12 Einkristallröntgendiffraktometrie	30			
		9.2.13 Cyclovoltammetrie (CV)	31			
		9.2.14 UV-vis-NIR Spektroelektrochemie	31			
	-					
10	Exp	erimentelle Daten zu Kapitel 5	33			
	10.1	Pyridinoxysilan HSiOPy (6)	133			
	100	Silvlen-Pyridin-Nickelkompley (SiOPy)NiBr. (7)	33			

	10.3 10.4	10.3 Versuche zur nickelkatalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon 10.4 Versuch der Aktivierung von H_2 durch den Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-			
		Komplex 11	135		
	10.5	Versuche zur Erzeugung von Hydridspezies mit Li[Et ₃ BH] ausgehend			
		vom Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr ₂ (7)	135		
	10.6	Versuche zum Hydridtranster von <i>in situ</i> erzeugten Hydridspezies auf CO ₂	136		
11	Expe	rimentelle Daten zu Kapitel 6	137		
	11.1	[Ni(pda-bme)Fe ^{Dipp} Nacnac] (14)	137		
	11.2	$[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac][BArF] (14^{+[BArF]}) \dots \dots$	138		
	11.3	[Ni(pda-bme)Fe ^{<i>Dipp</i>} Nacnac]] (15)	139		
	11.4	$[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}NacnacCl]$ (16)	139		
	11.5	[Ni(pda-bme)Fe ^{Dep} Nacnac] (17)	140		
		- 4 /			
12	Expe	erimentelle Daten zu Kapitel 7	143		
	12.1	$[Ni(bmmp-daco)FeBr_2] (19) \dots \dots$	143		
	12.2	$[Ni(bmmp-daco)SOFeBr_2] (21) \qquad \dots \qquad $	143		
	12.3	$[Ni(bmmp-daco)S^{18}O] (22) \dots $	144		
	12.4	$[Ni(bmmp-daco)S^{18}OFeBr_2] (23) \dots \dots$	144		
	12.5	$[Ni(pda-bme)Fp][BF_4] (24) \dots \dots$	145		
	12.6	$[Ni(bmmp-daco)Fp][BF_4] (25) \dots \dots$	145		
	12.7	$[Ni(pda-bme)FeCpCO][BF_4] (26) \dots \dots$	146		
	12.8	$[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF_4] (27) \dots \dots$	147		
	12.9	[Ni(pda-bme)FeCpCO][I] (28)	148		
	12.10)[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][I] (29)	148		
	12.11	$I[Ni(pda-bme)FeCpCO][PF_6] (30) \dots \dots$	149		
	12.12	$2[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][PF_6] (31) $	149		
	12.13	3Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)SOFp][BF ₄] (32)	150		
	12.14	4Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)S ¹⁸ OFp][BF ₄] (33)	151		
	12.15	5Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)SOFeCpCO][BF ₄] (37)	151		
	12.16	$Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)S^{1\circ}OFeCpCO][BF_4] (38) \dots \dots \dots \dots$	152		
	12.17	⁷ Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)SOFeCpCO][I]	152		

Literaturverzeichnis

Anhang	J		171		
A.1	Spektr	oskopische Daten	172		
	A.1.1	Spektroskopische Daten zu Teil I	172		
	A.1.2	Spektroskopische Daten zu Teil II	189		
	A.1.3	Spektroskopische Daten zu Teil III	209		
A.2	Röntge	enkristallographische Daten	252		
	A.2.1	Röntgenkristallographische Daten zu Teil I	252		
	A.2.2	Röntgenkristallographische Daten zu Teil II	256		
	A.2.3	Röntgenkristallographische Daten zu Teil III	266		
A.3	Elektro	ochemische Daten	289		
	A.3.1	Elektrochemische Daten zu Teil I	289		
	A.3.2	Elektrochemische Daten zu Teil II	290		
	A.3.3	Elektrochemische Daten zu Teil III	293		
A.4	DFT-B	erechnungen	296		
	A.4.1	DFT-Berechnungen zu Teil II	296		
	A.4.2	DFT-Berechnungen zu Teil III	322		
Danksa	gung		329		
Erkläru	ng übe	r Vorveröffentlichungen	333		
Eidesst	Eidesstattliche Erklärung 33				

Abkürzungsverzeichnis

ACS	Acetyl-CoA-Synthase
APCI	ambient pressure chemical ionisation
ATR	Attenuierte Totalreflexion
BArF	Tetrakis-1,3-bis(trifluoromethyl)phenylborat
bda	Benzylidenaceton
CCD	charge coupled device
cod	Cyclooctadien
CODH	Kohlenmonoxiddehydrogenase
Ср	Cyclopentadienylanion
CV	Cyclovoltammetrie
cw	continuous wave
cyclam	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradekan
DCM	Dichlormethan
δ	chemische Verschiebung
Dep Nacnac	$CH[CMeN(2,6-Et_2C_6H_3)]_2$
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D. gigas	Desulfovibrio gigas
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
Dipp Nacnac	$CH[CHN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N'-</i> Dimethylformamid
dmpe	Bis(dimethylphosphino)ethylen
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethylen
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion
ENDOR	electron nuclear double resonance
ESI	Elektronensprayionisation
EPR	Elektronen paramagnetische Resonanz

EXAFS	extended X-ray absorption fine structure		
[FeFe]	Eisen-Eisen		
Fp	Dicarbonylcyclopentadienyleisen(II)		
FT	Fouriertransformation		
GC	Gaschromatographie		
GooF	goodness of fit		
H ₂ ase	Hydrogenase		
H,H-COSY	H,H - correlated spectroscopy		
НОМО	highest occupied molecular orbital		
HSAB	hard and soft acids and bases		
HSQC	heteronuclear single quantum coherence		
2-hpy	2-Hydroxypyridin		
Hz	Hertz		
HR	high resolution		
IR	Infrarot		
δ	Isomerieverschiebung		
LMCT	ligand-to-metal charge transfer		
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital		
MBH	Membrangebundene Hydrogenase		
MBO	mayer bond order		
ММСТ	metal-to-metal charge transfer		
МО	Molekülorbital		
MOB	⁵⁷ Fe-Mößbauer		
MS	Massenspektrometrie		
$\mu_{\mathbf{B}}$	Bohrsches Magneton		
$\vec{\mu}_{eff}$	Effektives magnetisches Moment		
NAD ⁺	Nicotinamidadenindinucleotid		
NADH	reduzierte Form von NAD ⁺		
NADP ⁺	Nicotinamidadenindinucleotidphosphat		
NADPH	reduzierte Form von NADP+		
NBO	natural bond orbital		
[NiFe]	Nickel-Eisen		

[NiFeSe]	Nickel-Eisen-Selen
[NiFeSe]-H ₂ ase	[NiFeSe]-Hydrogenase
[NiFe]-H ₂ ase	[NiFe]-Hydrogenase
NHC	N-heterocyclisches Carben
NHSi	N-heterocyclisches Silylen
[Ni(pda-bme)]	N,N'-diethyl-3,7-diazanonan-1,9-dithiolatonickel(II)
[Ni(bmmp-daco)]	N, N'-bis(dimethyl)mercaptopropyldiazacyclooctannickel(II)
[Ni(bmmp-daco)SO]	N-dimethylmercaptopropyl- N'-dimethylsulfenato-propyldiazacyclooctannickel(II)
[Ni(bmmp-daco)S ¹⁸ O]	<i>N</i> -dimethylmercaptopropyl- <i>N</i> '-dimethylsulfenato-[O-18]-propyldiazacyclooctannickel(II)
NIR	Nah-Infrarot
NMR	nuclear magnetic resonance
NPA	natural population analysis
pdt	1,3-Propandithiolat
pda-bme	N,N'-diethyl-3,7-diazanonan-1,9-dithiolat
pNMR	paramagnetic nuclear magnetic resonance
ppm	parts per million
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
Re	Ralstonia eutropha
RT	Raumtemperatur
RR	Resonanz-Raman
SEC	Spektroelektrochemie
SH	soluble hydrogenase
SHOP	shell higher olefin process
SOMO	singly occupied molecular orbital
SQUID	superconducting quantum interference device
TD-DFT	time-dependent density functional theory
THF	Tetrahydrofuran
UV-vis-NIR	ultraviolett-visible-near-infrared
VB	valence bond
VT	varied temperature
WBI	Wiberg bond index

ZFS *zero-field-splitting*

Teil I Einführung

1 Bioinspirierte Katalyse

1.1 Bioinspirierte Katalyse als Gestaltungskonzept

Die Wissenschaft Chemie hat als zentrales Merkmal eine genuin schöpferische Kraft.^[1] Die molekulare Gestaltung von Zielverbindungen orientiert sich, wie in anderen Gestaltungsdisziplinen auch^[2,3], an *Form* (z.B. Konnektivität von Atomen, Stereochemie, Koordinationsgeometrie eines Übergangsmetallkomplexes) und *Funktion* (z.B. Übergangsmetallkomplex als homogener (Prä-)Katalysator). Als Inspirationsquelle für die Gestaltung organischer und metallorganischer Moleküle sowie (katalytischer) Transformationen können hierbei biologische Vorbilder dienen, wie die aktiven Zentren von Enzymen und enzymatisch katalysierte Transformationen. Ein interdisziplinärer Forschungsansatz an der Grenze zwischen Biologie, Physik und Chemie, wie ihn die *bioinspirierte Katalyse* darstellt, bietet die Grundlage für ein besseres Verständnis der biologischen Systeme einerseits, aber auch zur Entwicklung (die biologischen Vorbilder im besten Falle übertreffender) artifizieller Systeme andererseits (*s.* Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1. Das Prinzip der bioinspirierten Chemie.

1.2 Biomimetische Chemie, Bioinspirierte Katalyse -Begriffsbestimmung und Einordnung

Im Bereich der organischen und metallorganischen Synthese bzw. Katalyse hat vor allem der Begriff der *biomimetischen Chemie* (Breslow 1972) dieses Forschungsfeld geprägt.^[4–9] Nahezu synonym werden die Termini *biomimetische Katalyse* (z.B. Hooley 2016^[10]), sowie *bioinspirierte Chemie/Katalyse* (z.B. Ogo 2010^[11], Swiegers 2012^[12] oder Weigand 2015^[13]) verwendet. Eine Suchanfrage für die genannten Begriffe in der Publikationsdatenbank *SciFinder* ergab die meisten Treffer für *biomimetische Chemie*, während *bioinspirierte Chemie/Katalyse* erst in jüngerer Zeit und bisher in weit geringerer Anzahl verwendet wurden (*s.* Abbildung 1.2).



Stichwortsuche Scifinder-Datenbank vom 28. April 2017

Abbildung 1.2. Suchanfrage in der Publikationsdatenbank *SciFinder* für die im Text aufgeführten Stichworte vom 28. April 2017.

Während Breslow die biomimetische Chemie als Teil der organischen Chemie auffasste^{*}, folgt das etwas ältere Forschungsfeld der bioanorganischen Chemie^[14,15] mit seinem Fokus auf Metallcofaktoren von Metalloproteinen den gleichen Prinzipien^[16–19]: Enzyme mit oder ohne Metallcofaktoren beeindrucken und inspirieren durch hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und hohe Stereo- und Regioselektivitäten sowie die Toleranz gegenüber unterschiedlichen funktionellen Gruppen in den Substraten. Die Komplexität biologischer Systeme erstreckt sich darüber hinaus auch auf potentiell bi- und multifunktionelle Katalysesysteme, die Multikomponentenreaktionen ermöglichen, wie es

^{*&}quot;Biomimetic chemistry is the branch of organic chemistry which attempts to imitate natural reactions and enzymatic processes as a way to improve the power of organic chemistry. Thus, it is not so much concerned with enzyme models as aids in understanding enzymes as it is with the possibility that the imitation of natural chemistry may lead to useful new synthetic processes." Breslow, 1972.^[4]

z.B. in der fein aufeinander abgestimmten *"Biomaschinerie"* von ganzen lebenden Zellen/Mikroorganismen bis hin zu höheren Organismen und Säugetieren der Fall ist.

Eine Möglichkeit, sich der Komplexität von Metalloproteinen zu nähern, stellt die Modellierung der Metallcofaktoren durch Methoden der metallorganischen Chemie dar: Die synthetischen Modelle orientieren sich hierbei in ihren elementaren Zusammensetzungen, der Wahl der Liganden, den Koordinationsgeometrien sowie bzgl. Oxidationsund Spinzuständen an den biologischen Metallcofaktoren.^[14,15] In einem reduktionistischen Ansatz können so einerseits wertvolle Informationen über die biologischen Systeme durch die Synthese und Charakterisierung von (vereinfachten) strukturellen Modellverbindungen erhalten werden. Andererseits lassen sich von den biologischen Vorbildern funktionelle Modellverbindungen ableiten, die in ähnlicher Art und Weise wie die biologischen Systeme ein bestimmtes Substrat in ein Produkt umwandeln. Ein funktionelles Modell muss hierbei allerdings nicht zwangsläufig auch ein strukturelles Modell sein (vgl. hierzu insbesondere Holm, 2004^[17]). Der im Titel dieser Arbeit gewählte Begriff der "bioinspirierten Katalyse" reiht sich in diese Betrachtung ein und will daraufhinaus, dass sich in den Zielverbindungen dieser Arbeit nur ausgewählte Aspekte bzgl. der Zusammensetzung und der (elektronischen) Struktur sowie Funktion, die sich von biolgischen Vorbildern ableiten lassen, wiederfinden.

1.3 Motivation - Warum bioinspirierte Katalyse?

Eine stetig wachsende Weltbevölkerung^[20] und der damit zunehmende Ressourcenverbrauch stellen die Weltgemeinschaft vor große Herausforderungen, um auch in Zukunft eine Versorgungssicherheit in den Bereichen Energie, Ernährung und Landwirtschaft sowie Gesundheit im Rahmen einer nachhaltigen Entwicklung zu gewährleisten.^[21,22] Die Chemie stellt in den genannten Bereichen eine Schlüsseldisziplin zur Bewältigung der Herausforderungen dar.^[23–28]

1.3.1 Die Energiewende und Artifizielle Photosynthese

Im Bereich der Energiewirtschaft ist die "Energiewende" ein zentrales Anliegen und stellt gesellschaftliche Akteure aus Politik, Wirtschaft und Wissenschaft vor große Herausforderungen.^[21,22,25] Der Begriff "Energiewende" beschreibt im Rahmen einer nachhaltigen Entwicklung die Transformation des Energiesektors, der bisher vor allem auf fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdöl und Erdgas aufbaut, hin zur Nutzung alternativer, "erneuerbarer" Energiequellen und -träger.^[29,30] Die potentielle Anwendbarkeit der alternativen Energiequellen und -träger muss dabei nach Art der Energie (Elektrizität bzw. Wärmeenergie) sowie nach Nutzungssektoren (Stromnutzung für elektrische Geräte, Verbrennungsmotoren/Brennstoffzelltechnologie im Bereich Mobilität und Heizwärme) differenziert werden.^[25,30] Ein Erfolgsfaktor für die Realisierung der Energiewende ist die effiziente Umwandlung und Speicherung von Energie, um so z. B. Solarenergie besser nutzbar zu machen.^[31] In diesem Zusammenhang stellt die artifizielle Photosynthese als Paradebeispiel der *bioinspirierten Katalyse* einen wichtigen Lösungsansatz dar.^[31–35]

"Solare Brennstoffe und Chemikalien" durch Artifizielle Photosynthese

Der Prozess der Photosynthese ist integraler Bestandteil des globalen Energiehaushaltes sowie der biogeochemischen Stoffkreisläufe der belebten Welt des Planeten Erde. Die Photosynthese erlaubt photosynthetischen Organismen, die Energie des Sonnenlichts in Biomasse umzuwandeln.^[36] In den Photosystemen I und II wird Sonnenenergie zur photoelektrochemischen Oxidation von Wasser eingesetzt. Dabei wird Solarenergie in der Bindungsenergie von Disauerstoff und Wasserstoffäquivalenten in Form von NADPH gespeichert. NADPH wird dann zur Reduktion von CO₂ und zur Biosynthese von Kohlenhydraten genutzt.^[36]

Die artifizielle Photosynthese macht sich dieses fundamentale Konzept zu eigen^[35–37]: Einerseits kann die Wasseroxidation zur direkten Erzeugung von Strom im Rahmen einer entsprechenden Brennstoffzelle verwendet werden. Andererseits kann mittels Wasserspaltung "solarer" Wasserstoff erzeugt werden, was - entsprechende Speichermöglichkeiten für gasförmigen oder flüssigen Wasserstoff vorausgesetzt^[38–40] - die Formulierung der *Wasserstoffwirtschaft* erlaubte.^[41] Als weitere Möglichkeit ließen sich die durch artifizielle Photosynthese erzeugten Wasserstoffäquivalente durch Umwandlung mit Kohlenstoffdioxid in C₁-Produkten wie Formiat, Formaldehyd oder Methanol fixieren. Zur Weiterentwicklung der Wasserstoffwirtschaft wurde hierzu von G. Olah die *Methanolwirtschaft* vorgeschlagen.^[42–45] Ferner eignet sich das Konzept der artifiziellen Photosynthese grundsätzlich auch zur Fixierung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid in der Form von höheren C₂₊-Kohlenwasserstoffen.^[35,46,47]

1.3.2 Bioinspirierte Katalyse für die Umwandlung von H₂ und CO₂

Zentrale Herausforderungen sind hierbei aus der Perspektive der synthetischen Chemie die Erzeugung und Umwandlung von Diwasserstoff einerseits bzw. die Hydrierung von CO_2 zu C_1 - und C_{2+} -Produkten andererseits.^[48] Vor diesem Hintergrund wird in den nächsten zwei Kapiteln ein Überblick über die biologische Umwandlung von H_2 und CO_2 gegeben. Zwei in diesem Kontext beeindruckende Beispiele für biologische Katalysatoren zur effizienten Erzeugung und Umsetzung von Diwasserstoff bzw. für die Reduktion von CO_2 stellen die Enzymklasse der [NiFe]-Hydrogenasen (H₂asen) bzw. die Kohlenstoffmonoxiddehydrogenase (CODH) mit heterobimetallischen [NiFe] aktiven Zentren dar. Ein besseres Verständnis der molekularen Grundlagen der durch diese beiden Klassen von Enzymen katalysierten fundamentalen Reaktionstypen ist für die Fortentwicklung der artifiziellen Photosynthese entscheidend.^[35,47] Die biomimetische Chemie bzw. die bioinspirierte Katalyse im Kontext der H₂ase- und CODH-Forschung können hierfür wichtige Impulse liefern.^[49,50]

2 Biologische Vorbilder f ür die Umwandlung von H₂ und CO₂

2.1 Hydrogenasen

2.1.1 Allgemeines

Hydrogenasen (H₂asen) sind Metalloenzyme, die einerseits die Oxidation von Diwasserstoff und andererseits die Reduktion von Protonen zu Diwasserstoff bzw. Wasserstoffäquivalenten wie z. B. NADH (reduzierte Form von Nicotinamidadenindinucleotid NAD⁺) katalysieren (*s.* Gleichung 2.1).^[51–54]

$$H_2 \Longrightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

H₂asen finden s ich a ls m embrangebundene o der lösliche M etalloproteine i m Cytobzw. Periplasma in vielen Mikroorganismen wieder, wie z.B. Prokaryoten, Archaeen und Eukaryoten. H₂asen tragen zur Regulierung des zellulären Redoxpotentials und Energiehaushalts bei.^[51–54]

Die H₂asen lassen sich, je nach Art und Metallgehalt des aktiven Zentrums, in drei phylogenetisch nicht miteinander verwandte Klassen unterteilen: einkernige [Fe]-H₂asen sowie die zweikernigen, homobimetallischen [FeFe]- und heterobimetallischen [NiFe]-H₂asen (*s.* Abbildung 2.1).^[51–54] Viele der isolierten und katalytisch aktiven [FeFe]- und [NiFe]-H₂asen zeigen eine bidirektionale Aktivität, d.h. sie katalysieren sowohl die Oxidation molekularen Wasserstoffs als auch die Reduktion von Protonen. [FeFe]-H₂asen zeigen meistens eine höhere Aktivität bzgl. der Entwicklung von Diwasserstoff, wohingegen [NiFe]-H₂asen für gewöhnlich eher die H₂-Oxidation katalysieren. Ferner zeichnen sich [FeFe]- im Gegensatz zu den [NiFe]-H₂asen durch insgesamt höhere Wechselzahlen aus. [NiFe]-H₂asen sind dahingegen auch unter aeroben Bedingungen (d.h. in der Gegenwart von O₂) fähig, ihre Katalyseaktivität beizubehalten bzw. diese wieder zu regenerieren (*s.* Teil IV).^[51–54]

Da im Fokus dieser Arbeit heterobimetallische Systeme standen, soll im Folgenden insbesondere auf das aktive Zentrum der [NiFe]-H₂ase sowie deren katalytische Eigenschaften eingegangen werden.



Abbildung 2.1. Die aktiven Zentren der [Fe]- (*links*), [FeFe]- (*mittig*) und [NiFe]-H₂asen (*rechts*).^[53,54]

2.1.2 [NiFe]-Hydrogenasen

Die Aufklärung der molekularen Struktur der [NiFe]-H₂ase erfolgte mittels Proteinkristallographie und spektroskopischer Methoden. In der H₂ase-Forschung sind insbesondere FT-IR-, RR, EPR-, Röntgenabsorptions- (EXAFS) und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie von Bedeutung. Darüber hinaus werden spektroelektrochemische Experimente und theoretische Berechnungen durchgeführt, um ein besseres Verständnis der molekularen und elektronischen Struktur des [NiFe]-Cofaktors in verschiedenen enzymatischen Zuständen zu erlangen.^[51–55]

Die molekulare Struktur der [NiFe]-Hydrogenasen

Die erste Kristallstruktur (2.85 Å Auflösung) einer H₂ase aus dem gram-negativen schwefelreduzierenden Bakterium *Desulfovibrio gigas* (*D. gigas*) wurde von Fontecilla-Camps und Mitarbeitern im Jahr 1995 veröffentlicht und in einer Publikation aus dem Jahr 1996 weiter verfeinert.^[56,57] Wie die Aufklärung weiterer Kristallstrukturen von [NiFe]-H₂asen aus anderen Organismen und in unterschiedlichen enzymatischen Zuständen zeigte, sind die Proteinstrukturen der unterschiedlichen [NiFe]-H₂ase-Typen insgesamt stark konserviert.^[51–55]

Die [NiFe]-H₂ase aus dem Periplasma von *D. gigas* ist, wie andere [NiFe]-(Standard-) H₂asen auch, ein heterodimeres Protein mit einer großen (ca. 63 kDa) und einer kleinen (ca. 29 kDa) Untereinheit.

In der kleinen Untereinheit sind zwei kubanartige [Fe₄S₄]- sowie ein [Fe₃S₄]-Cluster beherbergt. Diese redoxaktiven Eisenschwefelcluster tragen zum effizienten Elektronentransport von der Peripherie des Metalloenzyms hin zum aktiven Zentrum bei.^[51–53] Das heterobimetallische aktive Zentrum ist in der großen Untereinheit lokalisiert. Die vollständige strukturelle Aufklärung des Metallcofaktors gelang insbesondere mit Unterstützung von FT-IR-Spektroskopie.^[57,58]

Die röntgenkristallographisch charakterisierten Zustände der [NiFe]-H₂ase umfassen oxidierte (Ni_u-A und Ni_r-B) und reduzierte Zustände (Ni-C und Ni-R) sowie den durch Kohlenstoffmonoxid inhibierten Zustand (Ni-SCO). Spektroskopisch und theoretisch wurden darüber hinaus die Zustände Ni-SI_a (kein EPR-Signal) und Ni-L (lichtinduziert, EPR-aktiv) untersucht. Insgesamt konnte durch diese Untersuchungen ein Verständnis des aktiven Zentrums in unterschiedlichen Redoxzuständen erlangt sowie ein Katalyse-mechanismus postuliert werden.^[51–55]

Das aktive Zentrum der [NiFe]-Hydrogenasen

Das Nickelion ist vierfach von Cysteinatresten aus dem Proteinrückgrat koordiniert, wobei zwei der Cysteinate als verbrückende Liganden zwischen beiden Metallzentren auftreten. Das Eisenzentrum ist ferner von zwei Cyanid- und einem Carbonylliganden koordinert.

Darüber hinaus wurde in räumlicher Nähe zu diesem heterodimeren Metallcofaktor ein Histidinrest im Proteinrückgrat identifiziert, der vmtl. für die Regulierung des Protonenhaushalts im aktiven Zentrum eine wichtige Rolle spielt. Ein wissenschaftlicher Konsens über die Protonentransferkette in [NiFe]-H₂asen besteht jedoch noch nicht.^[51–53]

In einer Unterklasse der Nickel-Eisen ([NiFe])-H₂asen, die ausschließlich in schwefelreduzierenden Bakterien und methanogenen Archaeen gefunden wird, ist anstelle eines terminalen Cysteinrestes ein Selenocystein zu beobachten.^[59] Einige der [NiFeSe]-H₂asen zeigen im Vergleich zu Standard-H₂asen eine höhere Aktivität für die Protonenreduktion als für die H₂-Aktivierung sowie eine schnellere Reaktivierung oxygenierter aktiver Zentren.^[60,61]

In Abhängigkeit des enzymatischen Zustandes kann ein weiterer verbrückender Ligand vorhanden sein (z.B. X = H⁻, O²⁻, HOO⁻, HO⁻, H₂O, *s. u.*).^[51–53] Die einzigartige Reaktivität der [NiFe]-H₂asen wird neben der Proteinmatrix durch die feine Modulierung der elektronischen Struktur des Metallcofaktors ermöglicht, die auch die Redoxzustände des [NiFe]-Clusters bestimmt.^[51–53] Die Ligandenumgebung der Metallzentren spielt hierbei eine entscheidende Rolle: die Thiolatliganden stellen im Sinne des HSAB-Konzeptes (HSAB = *hard and soft acids and bases*)^[62] weiche π -Donorliganden dar. Das Eisenzentrum trägt einerseits gute σ -Donor- (CN⁻) und starke π -Akzeptorliganden (CO).^[53]

Durch diese Koordinationsumgebung können unterschiedliche enzymatische Zustände mit relativ eng beieinander liegenden Redoxpotentialen während der Aktivierung/ Desaktivierung/Inhibierung bzw. während des Katalysezyklus durchlaufen werden.^[51–53] Während das Eisenzentrum in allen Zuständen in der Oxidationsstufe +II in einer *lowspin*-Konfiguration vorliegt, ist das Nickelzentrum redoxaktiv und kann die Oxidationszahlen +I (Ni-L), +II (Ni-SI_a und Ni-R) sowie +III (Ni-C, vmtl. auch in den oxidierten Zuständen Ni_u-A und Ni_r-B) einnehmen.^[51–54] Unter anderem deshalb gilt das Ni-Zentrum als Ort der H₂-Aktivierung^[63] und als das Metallzentrum, welches im Ni-C-Zustand den Hydridoliganden terminal bindet.^[64]

Postulierter Katalysemechanismus und Intermediate der [NiFe]-Hydrogenasen

Der vollständige Katalysemechanismus der [NiFe]-H₂ase ist noch nicht abschließend geklärt, jedoch wird, auf der strukturellen und spektroskopischen Charakterisierung der beschriebenen Intermediate sowie auf Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen aufbauend, folgender Mechanismus postuliert (*s.* Abbildung 2.2):

Im Zuge des Katalysezyklus werden vor allem drei Zustände, nämlich Ni-SI_a, Ni-C und Ni-R durchlaufen. Im Ni-SI_a-Zustand ist das Ni-Zentrum vierfach koordiniert und der [NiFe]-Cofaktor weist eine vakante Koordinationsstelle auf. Das aktive Zentrum liegt im Ni-SI_a-Zustand in einer *low-spin* (S = 0) [Ni^{II}(μ -SR)₂Fe^{II}]-Konfiguration mit insgesamt 32 e⁻ vor.* Im ersten Schritt des Katalysezyklus wird Diwasserstoff am heterodimeren Metallcofaktor polarisiert und heterolytisch gespalten. Hierdurch wird der reduzierte Ni-R-Zustand ([Ni^{II}(μ -H)(μ -SR)₂Fe^{II}], 34 e⁻, S = 0) ausgebildet, in dem beide Metallzentren durch einen Hydridoligand verbrückt sind und ein terminaler Cysteinrest protoniert vorliegt. Deprotonierung und Einelektronen-Oxidation führen anschließend zum paramagnetischen Ni-C-Zustand ([Ni^{III}(μ -H)(μ -SR)₂Fe^{II}], 33 e⁻, S = 1/2). Ein weiterer Einelektronen- sowie Protonentransfer führen abschließend formal zur Rückbildung des Ausgangszustands, Ni-SI_a, wodurch sich der Katalysezyklus schließt.^[51–55]

Noch unklar ist, ob der durch formale reduktive Eliminierung eines Protons bzw. Tautomerisierung zugängliche Ni-L-Zustand ([Ni^I(μ -SR)₂Fe^{II}], 33 e⁻, *S* = 1/2) mit formaler Ni-Fe-Bindung ein Intermediat des Katalysezyklus ist.^[54,55] Ursprünglich wurde die Ausbildung des Ni-L-Zustands unter Bestrahlung des Ni-C-Zustandes bei niedrigen Temperaturen beobachtet.^[65] Sofern für den Übergang vom Ni-C- zum Ni-SI_a-Zustand

^{*}Die Anzahl der Elektronen umfasst bei der hier verwendeten Zählweise die Summe der 3*d*-Elektronen sowie die Elektronen der Metall-Ligand-Bindungen. Hierdurch werden die Beschreibungen *"reduziert"* bzw. *"oxidiert"*, die sich nicht zwangsläufig an den Oxidationszahlen der Metallzentren orientieren, am besten verdeutlicht, vgl. Rauchfuss et al. 2016.^[54]



Abbildung 2.2. Postulierter Katalysemechanismus für die reversible H_2 -Oxidation am aktiven Zentrum der [NiFe]- H_2 ase. ^[51-55]

kein sukzessiver, sondern ein konzertierter Protonen- und Elektronentransferschritt in Erwägung gezogen wird, dann muss Ni-L als tatsächliches Intermediat des Katalysezyklus betrachtet werden.^[55,66] Diese Hypothese wird ferner durch theoretische Studien^[67] sowie durch neuere experimentelle Ergebnisse unterstützt, wonach die Ausbildung von Ni-L auch ohne Bestrahlung mittels EPR- und IR-Spektroskopie beobachtet wurde^[55,66]. Der wissenschaftliche Diskurs über die Rolle des Ni-L-Zustandes ist allerdings noch zu keinem abschließenden Ergebnis gekommen.^[54,55]

Ebenso sind die oxidierten Zustände, Ni_u-A und Ni_r-B, noch nicht vollständig aufgeklärt. Diese werden jedoch im Kontext der Desaktivierung durch Sauerstoff bzw. im Rahmen der Sauerstofftoleranz einiger H₂asen als wichtige Spezies diskutiert.^[53,55]

			-		
Zustand	[NiFe]-Cofaktor	d_{Ni-Fe} / Å	$\tilde{v}_{\rm CO}$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{CN}$ / cm^{-1}	g
Ni-R	[Ni ^{II} (µ-H)Fe ^{II}]	2.57^{a}	1944	2074, 2061	-
Ni-C	[Ni ^{III} (µ-H)Fe ^{II}]	2.57^{b}	1961	2085, 2074	2.21, 2.15, 2.02
Ni-L	[Ni ^I Fe ^{II}]	2.56 ^c	1911	2062, 2048	2.28, 2.11, 2,05
Ni-SI _a	[Ni ^{II} Fe ^{II}]	2.61^{d}	1943	2086, 2075	-

 Tabelle 2.1. Strukturelle und spektroskopische Parameter ausgewählter [NiFe]-H2ase-Zustände.

a) Abstand aus Kristallstruktur.^[64] b) Aus DFT-Berechnungen.^[74] c) Aus DFT-Berechnungen.^[65] d) Abstand mittels DFT von einer Struktur mit X = H_2O als weiteren Liganden und protoniertem Cysteinligand berechnet. IR-Banden von *Desulfovibrio vulgaris Miyazaki F*.^[75] EPR g-Werte von *Allochromatium vinosum*.^[76] Tabelle nach Rauchfuss et al.^[54]

Während der Ni_r-B-Zustand unter anaeroben Bedingungen und Inkubation mit H₂ innerhalb von Minuten in katalytisch aktive Zustände (Ni-R und Ni-C via Ni-SI_a) überführt werden kann, dauert die Reaktivierung des Ni_u-A-Zustandes bis zu einigen Stunden.^[68] Daher wurden den oxidierten Zuständen die Indices "r" (*ready*) und "u" (*unready*) verliehen. Sowohl der Ni_u-A- als auch der Ni_r-B-Zustand sind EPR-aktiv, weshalb jeweils von einer [Ni^{III}(μ -X)(μ -SR)₂Fe^{II}]-Konfiguration (S = 1/2) des [NiFe]-Cofaktors ausgegangen wird.^[69] Während für den Ni_r-B-Zustand der dritte verbrückende Ligand X durch Proteinkristallographie sowie spektroskopische (v. a. FT-IR- u. EPR-Spektroskopie) und theoretische Studien eindeutig als Hydroxidoligand (OH⁻) identifiziert wurde, ist die Natur von Ligand X im Ni_u-A-Zustand nach wie vor Gegenstand der wissenschaftlichen Debatte: Vermutet wird einerseits ein (Hydro-)Peroxidoligand (HOO⁻ bzw. $O_2^{-})^{[70-72]}$. Andererseits scheint eine *S*-oxygenierte Hydroxidospezies, die aus einer formalen Tautomerisierung einer Hydroperoxidospezies hervorgeht, ebenso plausibel.^[73] Ein abschließender Konsens wurde noch nicht gefunden.

2.2 Kohlenmonoxiddehydrogenasen

2.2.1 Allgemeines

Kohlenmonoxiddehydrogenasen (CODH) sind Metalloenzyme, die die reversible Umwandlung von CO in CO₂ gemäß des Wassergasgleichgewichtes katalysieren (s. ??).^[77,78]

$$CO + H_2O \Longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
(2.2)

CODH spielen eine große Rolle im Metabolismus von einigen Bakterien und Archaen, die die Oxidation von CO als Energiequelle nutzen. Zu diesen Mikroorganismen zählen beispielsweise aerobe carboxidotrophe Bakterien, anaerobe acetogene Bakterien, schwe-felreduzierende Bakterien und Archaeen, phototrophe Bakterien, methanogene Archaen und hydrogenogene Bakterien. CODH können in Abhängigkeit ihres Metallgehaltes in zwei größere Klassen eingeteilt werden: einerseits in [MoCu]-CODH aus aeroben sowie [NiFe]-CODH aus anaeroben Bakterien.

Während [MoCu]-CODH ausschließlich Kohlenstoffmonoxid oxidieren, sind einige der unterschiedlichen [NiFe]-CODH-Typen bifunktionell, d.h. neben der CO-Oxidation katalysiert diese Klasse der CODH auch die Reduktion von CO₂: Die Oxidation von CO kann dabei mit sehr hohen Wechselzahlen ausgeführt werden (bis zu 40 000 s⁻¹), wohingegen die CO₂-Reduktion deutlich langsamer verläuft (45 s⁻¹). Bifunktionelle [NiFe]-CODH treten in einem Proteinkomplex mit der Acetyl-CoA-Synthase (ACS) auf.^[77,79]

Die oben aufgeführte **??** impliziert, dass bei CODH neben CO_x auch H_2 im Rahmen einer " H_2 ase-Aktivität" als Metabolit auftreten kann. In einer Reihe von biochemischen und biophysikalischen Untersuchungen an verschiedenen CODH-Typen konnte gezeigt werden, dass die H_2 -Erzeugung in CODH abhängig von der CO-Konzentration ist und zur Verwertung ungenutzter Reduktionsäquivalente dient.^[80–84] Die " H_2 ase-Aktivität" ist etwa tausendfach langsamer als die CO-Oxidation, kann aber sogar schneller als die CO₂-Reduktion sein.^[82] Im Vergleich zu diesen biologischen Systemen ist die Umwandlung von H_2 in Gegenwart von CO nach wie vor ein große Herausforderung in der Brenstoffzelltechnologie, denn bereits geringe Mengen von CO können zur "Vergiftung" der Elektrokatalysatoren führen.^[85,86] Daher stellt die Verknüpfung von H_2 - und CO-Umwandlung in CODH eine wichtige Inspirationsquelle für die Entwicklung von Brennstoffzellen dar.

2.2.2 [NiFe]-Kohlenmonoxiddehydrogenasen

Die sauerstoffempfindlichen [NiFe]-CODH werden in obligat anaeroben Mikroorganismen wie z.B. *Moorella thermoacetica, Carboxydothermus hydrogenoformans* oder *Methanosarcina barkerii* gefunden. [NiFe]-CODH sind untereinander phylogenetisch verwandt, unterscheiden sich aber in ihren Protein-Untereinheiten, der katalytischen Aktivität bzw. ihrer Rolle für den zellulären Stoffwechsel.^[87] Daher werden [NiFe]-CODH mit einem Index für Genus und Spezies dem Wirtsorganismus zugeteilt (z.B. CODH_{Ch} entspricht einer CODH aus *Carboxydothermus hydrogenoformans* (*Ch*), *s. u.*).^[87] Die Proteinstruktur sowie die molekularen und elektronischen Strukturen des [NiFe]-Metallcofaktors wurden für verschiedene enzymatische Zustände mittels Proteinkristallographie und spektroskopischer Methoden, allen voran EPR-, ENDOR-, Raman-, Röntgenabsorptions- und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie, aufgeklärt.^[77–79]

Die molekulare Struktur der [NiFe]-CODH

Kristallstrukturen der [NiFe]-CODH wurden von den monofunktionellen CODH aus *C. hydrogenoformans* (1.63 Å Auflösung)^[88,89] und *R. rubrum* (2.8 Å Auflösung)^[90] sowie von der bifunktionellen CODH im Proteinkomplex mit ACS aus *M. thermoacetica* (2.2 bzw. 1.9 Å Auflösung)^[91,92] untersucht.

Bei CODH_{Ch} und CODH_{Rr} handelt es sich jeweils um homodimere Metalloproteine mit insgesamt fünf [Fe_xS_y]-Clustern. Von der Proteinperipherie führen in jeder monomeren Untereinheit jeweils zwei gewöhnliche [Fe₄S₄]-Cluster (*"Cluster B"* und *"Cluster D"*) zu dem im Proteininneren liegenden, kubanartigen [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster, dem aktiven Zentrum (*"Cluster C"*).^[77,79] Ferner wurden hydrophobe Kanäle in der Proteinstruktur identifiziert, die vmtl. zum An- und Abtransport gasförmiger Substrate wie CO oder CO₂ dienen.^[77,79,91,92]

Das aktive Zentrum der [NiFe]-CODH - das Cluster C

Für dieses ungewöhnliche [NiFe]-Cluster sind auf Grundlage von kristallographischen und spektroskopischen (insbesondere EPR-, ENDOR-, Röntgenabsorptions- und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie) Untersuchungen insgesamt vier Redoxzustände bekannt (*s.* u. und Abbildung 2.5): ein inaktiver oxidierter, diamagnetischer Zustand, C_{ox} , sowie am Katalysezyklus beteiligte, reduzierte Zustände: C_{red1} , C_{int} , und C_{red2} .^[87] Wie durch spektroelektrochemische Experimente gezeigt werden konnte, ist C_{red1} (paramagnetisch, S =1/2) durch Einelektronen-Reduktion von C_{ox} zugänglich. Die Reaktion mit CO bzw. die Zweielektronenreduktion führen zum ebenfalls paramagnetischen C_{red2} -Zustand (S =1/2). Der intermediär auftretende Zustand C_{int} ist diamagnetisch und unterscheidet sich von C_{red1} bzw. C_{red2} um jeweils ein Elektron.^[78,93]

Um mehr über die Funktion insbesondere des C-Clusters und über den Katalysemechanismus (s. u.) der CO/CO_2 -Umwandlung zu erfahren, wurden darüber hinaus Proteinkristalle untersucht, die in Gegenwart von Hydrogencarbonat oder Cyanat (zur Untersuchung des Koordinationsmodus von CO_2)^[94] bzw. mit Cyanid (zur Untersuchung des Koordinationsmodus von CO)^[95] gezüchtet worden sind.

Das kubanartige [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster C kann als verzerrtes [Fe₄S₄]-Cluster beschrieben werden, welches über ein zusätzliches Ni-Zentrum verfügt.

Alle Eisenionen liegen in der Oxidationsstufe +II (*high-spin*-Konfiguration) vor und weisen eine tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Eines der Fe-Zentren ist dabei



Abbildung 2.3. Das kubanartige $[NiFe_4S_4OH_x]$ -Cluster C der [NiFe]-CODH im C_{red1}-Zu-stand.^[78,93]

asymmetrisch und in direkter Nähre zum Nickelion lokalisiert. Dieses asymmetische (*"exo"*) Eisenion ist neben einem μ_3 -Sulfidliganden an einen Histidin- sowie einen Cysteinatrest aus dem Proteinrückgrat gebunden. Im C_{red1}-Zustand ist ferner ein Hydroxidoligand koordiniert.[†]

Das Ni-Zentrum kann, in Abhängigkeit des Redoxzustandes, im Verlauf des Katalysezyklus sowohl eine quadratisch-planare als auch eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie einnehmen. Zwei der Ni-gebundenen Liganden sind μ_3 -koordinierte Sulfidliganden; der dritte Ligand ist ein Cysteinatrest aus dem Proteinrückgrat. Im C_{red1}-Zustand kann die vierte Koordinationsstelle vakant sein, was zu einer verzerrten, T-förmigen Koordinationsgeometrie führen würde. Da diese Koordinationsgeometrie in synthetischen Ni(II)-Komplexen ungewöhnlich ist^[96], erscheint die Gegenwart eines potentiellen Hydridoliganden und eine insgesamt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie plausibler^[79]. In intermediären Zuständen ist die vierte Koordinationsstelle des Ni-Zentrums von CO bzw. CO₂ besetzt. Im um zwei Elektronen reduzierten Zustand, C_{red2}, weist die vierte Koordinationsstelle einen das Ni- und das benachbarte Fe-Zentrum verbrückenden μ_2 - η^2 -Carboxylatliganden auf.^[77,78]

Postulierte Katalysemechanismen für die CO_x-Umwandlung durch [NiFe]-CODH

Die molekularen Mechanismen der CO-Oxidation bzw. der CO₂-Reduktion sind noch nicht vollständig aufgeklärt.^[77,78]

Insgesamt jedoch orientieren sich die postulierten Mechanismen am Prinzip der Wassergas-Konvertierungsreaktion (*water-gas shift reaction, s.* Abbildung 2.4)^[97,98]: CO und HO⁻ sind an unterschiedlichen, räumlich entsprechend zueinander ausgerichteten Metallzentren koordiniert, so dass HO⁻ das M–CO-Intermediat unter Ausbildung einer M–COOH-Spezies nucleophil angreifen kann. Die Abspaltung von CO₂ führt dann über eine Hydridwanderung zur Ausbildung eines Metallhydrids. Die M–H-Spezies unterliegt anschließend der Protonierung, wobei H₂ freigesetzt und der Katalysezyklus geschlossen wird.^[97,98]

Die enzymatische Variante dieser Reaktionssequenz wird vmtl. insbesondere durch die räumliche Anordnung der Reaktionszentren im [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster C sowie durch die effiziente Regulierung von Protonen- und Elektronentransferschritten begünstigt.^[78] Für die Umwandlung von CO_x wird nach aktuellem Kenntnisstand vorgeschlagen, dass das kubanartige [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster C drei Zustände durchläuft: C_{red1}, C_{int}, und C_{red2} (*s.* Abbildung 2.5).^[78,93]

⁺Alternativ wird auch ein Aqualigand am Eisenzentrum diskutiert, woraus die Formelnotation "OH_x" resultiert.^[77,78]



Abbildung 2.4. Vereinfachter Mechanismus der Wassergas-Konvertierungsreaktion (*water-gas shift reaction*).^[97,98]

CO-Oxidation

Für die Oxidation von CO wird folgende Reaktionssequenz diskutiert (s. Abbildung 2.5):^[78]

Als erster Schritt der CO-Oxidation gilt die Koordination von CO an das [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster im C_{*red*1}-Zustand. Aufbauend auf EXAFS-Experimenten wird davon ausgegangen, dass in diesem Zustand das Nickelzentrum in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Röntgenographische Untersuchungen deuten ferner daraufhin, dass der Carbonylligand am Nickelzentrum in einer stark gewinkelten Art und Weise gebunden ist, was zu einer leichten CO-Aktivierung sowie zu den hohen Wechselzahlen für die Gesamtreaktion beitragen könnte.^[95]

Der zweite Schritt der CO-Oxidation umfasst den nukleophilen Angriff des am Fe-Zentrum gebundenen Hydroxidoliganden am Ni-koordinierten Carbonylliganden. Als Produkt dieses Reaktionsschrittes wird, auf FT-IR-Experimenten aufbauend, eine $\mu_2 - \eta^2$ -Carboxylatspezies vorgeschlagen. Röntgenographische Untersuchungen eines Proteinkristalls aus gesättigter Hydrogencarbonatlösung unterstützen die Annahme, dass eine solche Spezies grundsätzlich gebildet werden kann.^[99] Im Zuge dieses Katalyseschritts erfolgt eine Positionsänderung des Kohlenstoffatoms, was eine Veränderung der Koordinationsgeometrie des Nickelzentrums von tetraedrisch nach quadratisch-planar in der Carboxylatspezies zur Folge hat.^[78]

Der dritte Reaktionsschritt umfasst die von einem Wassermolekül assistierte Abspaltung von CO_2 und eines Protons, was formal zur im Vergleich zum Ausgangszustand C_{red1} um zwei Elektronen reduzierten Form C_{red2} führt. Ähnlich wie im für die Wassergas-Konvertierungsreaktion oben beschriebenen Mechanismus beinhaltet dieser Schritt eine Hydridwanderung unter der Ausbildung einer Metall-Hydrid-Spezies. Alternativ wurde die Ausbildung einer Ni(0)-Spezies vorgeschlagen.

Der vierte und letzte Schritt des Katalysezyklus umfasst die Übertragung von zwei Elektronen auf die benachbarten [Fe₄S₄]-Cluster B und D, was insgesamt wieder zur Rückbildung des C_{red1}-Zustandes führt.^[78]

CO₂-Reduktion

Für die Reduktion von CO₂ wird folgende Reaktionssequenz vorgeschlagen (s. Abbildung 2.5):^[77]

Der erste Reaktionsschritt umfasst die Reduktion des C_{red1} -Zustands um zwei Elektronen sowie die Koordination von CO_2 . Eine vorgeschlagene Reaktionssequenz geht davon aus, dass im Zuge der Übertragung von zwei Elektronen das Ni(II)-Zentrum im C_{red1} -Zustand zu Ni(I) reduziert und ein Addukt mit CO_2 gebildet wird. Dies wird durch den nukleophilen Angriff der Ni(I)-Spezies an CO_2 ermöglicht. Die Aktivierung von CO_2 erfolgt hierbei vmtl. über einen ECE-artigen Mechanismus, d.h. eine Abfolge von Einelektronentransfer (E), chemischer Reaktion (C) und eines weiteren Einelektronentransferschrittes (E). Alternativ ist auch die Zweielektronenreduktion von Ni(II) zu Ni(0) mit anschließendem nukleophilen Angriff an CO_2 denkbar. Das entstandene CO_2 -Addukt wird dabei vmtl. über eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem protonierten Histidinrest im Aminosäurerückgrat stabilisiert.

Die Aktivierung von CO₂ verläuft also unter Beteiligung zweier Metallzentren, wobei ein Metallzentrum lewisbasischen (Ni) und das andere Metallzentrum lewissauren (Fe) Charakter besitzt. Die Stabilisierung des Produktes wird vmtl. ferner durch Aminosäurereste in der sekundären Koordinationssphäre des [NiFe₄S₄OH_x]-Clusters stabilisiert.^[77] Insgesamt erinnert dieser Reaktionspfad an die kooperative Aktivierung von CO₂ durch frustrierte Lewispaare.^[100,101]

Im zweiten Katalyseschritt führt dann ein Protonentransfer zur Extrusion eines H₂O-Moleküls, wobei ein wasserstoffbrücken-stabilisierter Acylkomplex ausgebildet wird.

Anschließende C-O-Bindungsspaltung führt im dritten Reaktionsschritt zur Bildung einer Ni(II)-Carbonylspezies, die leicht CO abspalten kann. Hierdurch wird der C_{red1}-Zustand zurückgebildet und der Katalysezyklus geschlossen.^[77]



Abbildung 2.5. Postulierter Katalysemechanismus für die CO_x -Umwandlung am Cluster C der [NiFe]-CODH. Nach aktuellem Kenntnisstand wird vorgeschlagen, dass das kubanartige [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster C drei Zustände durchläuft: C_{red1} , C_{int} , und C_{red2} .^[77,78]

3 Biomimetische Modelle für [NiFe]-H₂asen und -CODH

Ein Ansatz, die enzymkatalysierte Umwandlung von H₂ bzw. CO_x zu verstehen, ist, neben der Untersuchung der biologischen Systeme, die Untersuchung synthetischer Modellverbindungen. Prinzipiell stehen hierbei strukturelle oder funktionelle Modelle im Mittelpunkt. Während strukturelle und spektroskopische Modelle dem biologischen Metallcofaktor in ihren molekularen und elektronischen Strukturen möglichst ähnlich sein sollen, steht bei funktionellen Modellverbindungen die Aktivität in relevanten stöchiometrischen bzw. katalytischen Reaktionsschritten im Vordergrund, wobei die Modellverbindung nicht zwangsläufig eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem biologischen Vorbild aufweisen muss. Aus beiden Modellierungsansätzen lassen sich wertvolle Informationen über die Eigenschaften und potentielle Reaktionspfade der Metalloenzyme gewinnen. Die biomimetische Modellierung der aktiven Zentren von [NiFe]-H₂asen und -CODH wirft darüber hinaus fundamentale Fragen der Koordinationschemie und der metallorganischen Aktivierung kleiner Moleküle auf. So können auch Erkenntnisse für die Realisierung synthetischer Katalysatoren im Bereich der H₂- bzw. CO_x -Umwandlung erlangt werden.^[14-19]

Im Folgenden soll ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschungsaktivitäten im Bereich der Entwicklung biomimetischer Modelle für [NiFe]-H₂asen und -CODH gegeben werden.

3.1 Modellverbindungen für Hydrogenasen

3.1.1 Strukturelle [NiFe]-H₂ase-Modelle

Die Synthese und Untersuchung heterobimetallischer [NiFe]-Komplexe als strukturelle und funktionelle Modelle für [NiFe]-H₂asen ist ein reges Forschungsfeld der metallorganischen Chemie.^[51,53,54,61,102–107]

Ausgehend von der ersten Kristallstruktur einer [NiFe]-H₂ase im Jahr 1995^[56] wurde eine Vielzahl von vor allem strukturellen Modellen veröffentlicht.^[51,102–106] Wegweisend im Bereich der ausschließlich strukturellen [NiFe]–H₂ase-Modellkomplexe waren allen voran die Arbeiten von Darensbourg und Mitarbeitern^[108] (*s.* Abbildung 3.1 *links*) sowie von der Gruppe um Tatsumi^[109] (*s.* Abbildung 3.1 *rechts*).

Darensbourg und Mitarbeitern gelang 1996 die Synthese und Charakterisierung des ersten bioinspirierten [NiFe]-Komplexes, der durch die Reaktion eines *cis*-Dithiolatnickel(II)-Komplexes mit Fe₂(CO)₉ erhalten wurde. Beide Metallzentren sind in diesem Komplex über ein Schwefelatom miteinander verbrückt. Während das Ni(II)-Zentrum quadratisch-planar koordiniert ist, liegt das Eisenzentrum mit trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie in der Oxidationsstufe 0 vor.^[108] darüber hinaus legten Darensbourg und Mitarbeiter die theoretischen und praktischen Grundlagen, [FeCpCO_xCN_y]ⁿ⁺-Vorläuferverbindungen als geeignete Bausteine in die [NiFe]-H₂ase-Modellchemie einzuführen. Durch röntgenographische, IR-spektroskopische sowie elektrochemische Un-



Abbildung 3.1. Frühe strukturelle [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexe der Gruppen um Darensbourg^[108] (*links*) und Tatsumi^[109] (*rechts*).

tersuchungen konnten Darensbourg et al. zeigen, dass $[FeCpCO_xCN_y]^{n+}$ -Bausteine ähnliche elektronische Eigenschaften wie das Eisenzentrum der [NiFe]-H₂ase aufweisen.^[110] Interessanterweise stellten Darensbourg und Mitarbeiter bereits in diesen frühen Arbeiten die Hypothese auf, dass das Eisenzentrum lediglich als "auxiliarer" Ligand die elektronische Struktur des Ni-Zentrums beeinflusst, die eigentliche Umwandlung von H₂ vermutlich aber am Ni-Zentrum stattfinden muss^{*}.^[110] Alle frühen funktionellen [NiFe]-H₂ase-Modellverbindungen zeigen im Gegensatz dazu allerdings Fe-zentrierte Reaktivitäten.^[53,54,107] Im Kontext dieser Arbeiten von Darensbourg und Mitarbeitern ist ebenfalls erwähnenswert und erstaunlich, dass erst zehn Jahre später die elektrokatalytischen Eigenschaften solcher $[FeCpCO_xCN_y]^{n+}$ -Bausteine (insbesondere $[FeCpCO_2(thf)][BF_4] = FpBF_4$) durch Artero und Fontecave beschrieben wurden.^[111] Allerdings hatten die Untersuchungen von Artero und Fontecave die Entwicklung funktioneller [NiFe]-H₂ase-Modellverbindungen entscheidend vorangetrieben und den Einsatz der $[FeCpCO_xCN_y]^{n+}$ -Bausteine in der Synthese heterobimetallischer [NiFe]-Komplexe gefördert (*s.u.*).^[53,54,107]

Trotz dieser grundlegenden Arbeit von Darensbourg et al. dauerte es ein knappes Jahrzent bis das erste strukturelle Modell für den Metallcofaktor der [NiFe]-H₂ase, welches sowohl Carbonyl- als auch Cyanidliganden am Fe-Zentrum aufweist, von Tatsumi und Mitarbeitern präsentiert wurde.^[109] Ihnen gelang es, den [Fe(CO)₂(CN)₂(pdt)Br]⁺-Vorläuferkomplex (pdt = 1,3-Propandithiolat) mit einem [Ni(PPh₃)Br(S₂CNR₂)]-Baustein (S₂CNR₂ = Dithiocarbamat) umzusetzen. Im resultierenden heterodimeren [NiFe]-Komplex sind beide Metallzentren über zwei Thiolatliganden miteinander verbrückt. Das Nickel(II)-Ion ist quadratisch planar, das *low-spin* Eisen(II)-Zentrum ist oktaedrisch koordiniert, wobei die Carbonylliganden in equatorialer und die Cyanidliganden in axialer Position angeordnet sind. Trotz der großen strukturellen Ähnlichkeit mit dem aktiven Zentrum der [NiFe]-H₂ase berichteten Tatsumi et al. nicht über Untersuchungen der Reaktivität dieser Modellkomplexe.^[109]

3.1.2 Funktionelle [NiFe]-H₂ase-Modelle

Das erste funktionelle heterobimetallische [NiFe]-H₂ase-Modell wurde 2009 von Rauchfuss und Mitarbeitern präsentiert (s. Abbildung 3.2, *links*).^[112] Durch die Protonierung des bereits von Schröder et al. untersuchten Modellkomplexes [(dppe)Ni(μ -pdt)Fe(CO)₃] (dppe = Bis(diphenylphosphino)ethylen)^[104] mit HBF₄ wurde der erste kationische [NiFe]-Komplex mit Hydridoligand als Modell für den Ni-R-Zustand der [NiFe]-H₂ase erhalten. In Folgearbeiten gelang die Substitution zweier Carbonylliganden durch Diphosphi-

^{*,} In this view, the Fe(CO)(CN)₂ unit is merely an auxiliary to the nickel ligands, providing a softer ligand set to facilitate Ni reduction."^[110]

ne und -phosphite.^[113] Rauchfuss et al. demonstrierten ferner, dass die [NiFe]-Hydride Protonen elektrokatalytisch zu H_2 umsetzen.^[112,113]

Die Gruppen um Artero und Lubitz entwickelten kurz darauf zwei weitere monofunktionelle, in der elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklung aktive, Modellkomplexe für die [NiFe]-H₂ase.^[114,115] In beiden Arbeiten wurde jeweils der gemischte Dithiolat/ Dithioether-Nickelkomplex [Ni(xbsms)] verwendet.

Artero und Mitarbeiter setzten, auf ihren Arbeiten zu $[FeCpCO_xCN_y]^{n+}$ -Bausteinen aufbauend, $FpBF_4$ als Eisenbaustein ein (*s.* Abbildung 3.2, *mittig*).^[114] Die Isolierung eines [NiFe]-Hydridkomplexes gelang in diesem Fall nicht, wurde aber, von DFT-Berechnungen unterstützt, als wichtiges Intermediat in der elektrokatalytischen Reduktion von Protonen beschrieben.^[114]



Rauchfuss et al. 2009

Artero et al. 2010

Lubitz et al. 2012

Abbildung 3.2. Die monofunktionellen [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexe der Arbeitsgruppen um Rauchfuss^[112] (*links*), Artero^[114] (*mittig*) und Lubitz^[115] (*rechts*).

Die Gruppe um Lubitz setzte als Eisenvorläuferverbindung [Fe(CO)₃(bda)] (bda = Benzylidenaceton) ein und erhielt einen strukturell ungewöhnlichen [NiFe]-Komplex, bei dem das Nickelzentrum nur von drei Schwefelliganden koordiniert ist. Der vierte Schwefelligand verbrückt ebenso wie ein CO-Ligand beide Metallzentren (*s.* Abbildung 3.2, *rechts*). Besonderes Merkmal dieser funktionellen Modellverbindung ist, dass die Reaktion mit HBF₄ die Protonierung eines therminalen Thiolatliganden am Nickelzentrum zur Folge hatte. Dies spiegelt einen wichtigen Teilschritt eines postulierten Katalysemechanismus der [NiFe]-H₂ase wider.^[115]



Abbildung 3.3. Die bifunktionellen [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexe der Arbeitsgruppen um Ogo^[116] (*links*) und Rauchfuss^[117] (*rechts*).

Wichtige Meilensteine waren ferner die nahezu zeitgleich veröffentlichten, ersten bifunktionellen [NiFe]-H₂ase-Modelle der Gruppen um Ogo^[116] bzw. Rauchfuss^[117] aus dem Jahr 2013 (*s.* Abbildung 3.3).

Ogo et al. gelang es, durch die Einführung bis dahin selten verwendeter Triethylphosphitliganden (P(OEt)₃), die elektronische Struktur des Eisenzentrums so zu beeinflussen, dass sowohl die Oxidation von Diwasserstoff in Gegenwart von Methanolat als starker Base, als auch die Entwicklung von H₂ durch Protonierung der Hydridspezies mit einer starken Säure ermöglicht wurden. Insgesamt stellt diese Arbeit das erste Beispiel eines [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexes dar, der - zwar nur stöchiometrisch und unter harschen Bedingungen - einen vollständigen Reaktionszyklus, d.h. sowohl Oxidation als auch Entwicklung von molekularem Wasserstoff, durchlaufen kann (*s.* Abbildung 3.4).^[116]



Abbildung 3.4. Aktivierung und Freisetzung von H_2 durch den bifunktionellen [NiFe]- H_2 ase-Modellkomplex nach Ogo et al..^[116]

Der [NiFe]-Modellkomplex von Rauchfuss und Mitarbeitern aus dem Jahr 2013 ist als dasjenige [NiFe]-H2ase-Modell anzusehen, welches die Struktur des aktiven Zentrums im Ni-R-Zustand am besten widerspiegelt und gleichzeitig (bi-)funktionell ist. Ihnen gelang die Synthese und Charakterisierung zweier anionischer [NiFe]-Komplexe, deren Eisenzentrum neben Carbonylliganden, "Borat-geschützte" Cyanidliganden trägt. Hierdurch wird einerseits die hydrophobe Proteintasche nachgebildet, in der das aktive Zentrum in der [NiFe]-H2ase lokalisiert ist; ferner wird die Basizität der Cyanidliganden durch die Maskierung mit Boran herabgesetzt. Andererseits sind die [(dxpe)Ni(µ-pdt) $Fe(CO)_n(CNBArF_3)_2$ Komplexe (x = Phenyl- oder Cyclohexyl-; n = 1 oder 2) ebenso anionisch wie der biologische Metallcofaktor. Beide Derivate (x = Phenyl- oder Cyclohexyl-) spalten H₂ heterolytisch unter Bildung der korrespondierenden Hydridspezies. Ein besonderes Merkmal dieser [NiFe]-Hydridspezies ist, dass die Hydridoliganden nicht, wie in den vorhergehenden Modellkomplexen, protischen Charakter, sondern explizit hydridischen Charakter aufweisen. Die Hydridspezies sind ihrerseits in der Lage, Diwasserstoff in Gegenwart einer starken Base (Diazabicycloundecen, DBU) elektrokatalytisch zu oxidieren. Ebenso zeigen die Hydridspezies in einer stöchiometrischen Reaktion die Freisetzung von Diwasserstoff nach Protonierung mit HCl (s. Abbildung 3.4).^[117]



Abbildung 3.5. Aktivierung und Freisetzung von H_2 durch den bifunktionellen [NiFe]- H_2 ase-Modellkomplex nach Rauchfuss et al..^[116]

Zwei weitere bemerkenswerte Beiträge im Bereich der funktionellen [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexe aus jüngerer Zeit stammen von den Arbeitsgruppen um Artero^[118] und Darensbourg^[119,120].

Darensbourg und Mitarbeiter synthetisierten ausgehend von einfach zugänglichen Nickel- und Eisen-*cis*-Dithiolatkomplexen und [FeCp(CO)₂I] als Eisenbaustein die ensprechenden Monocarbonyl-Bimetallkomplexe. In einer sowohl experimentellen als auch
theoretischen Studie zeigten Darensbourg et al., dass in der elektrokatalytischen Protonenreduktion vmtl. ein Reaktionspfad beschritten wird, in dem das Nickelthiolatzentrum als hemilabiler Metalloligand angesehen werden muss. Die Hemilabilität ist Voraussetzung für eine schwefelzentrierte Protonierung sowie die Ausbildung eines Eisenhydrids. Durch die Ligandumgebung werden Hydrid und Proton in räumliche Nähe zueinander gebracht, was die Bildung von H₂ insgesamt begünstigt. Eine solche Spezies konnte allerdings nicht isoliert werden und wurde auf Grundlage von DFT-Kalkulationen postuliert. Die Arbeit von Darensbourg et al. verfeinert die Arbeiten von Artero und Mitarbeitern aus dem Jahr 2010 und führt mit dem Konzept der Hemilabilität eine neue Auffassung des Reaktionsgeschehens in die [NiFe]-H₂ase-Modellchemie ein.^[119,120]



Abbildung 3.6. [NiFe]-Modellkomplex nach Artero und Duboc mit redoxaktiven Bipyridin-*cis*-Dithiolatliganden am Nickelzentrum. Im Verlauf der elektrokatalytischen Protonenreduktion wird eine Spezies gebildet, die in ihren Eigenschaften dem Ni-L-Zustand der [NiFe]-H₂ase ähnelt. Die Reaktivität ist nickelzentriert und stellt damit einen Meilenstein der [NiFe]-H₂ase-Modellchemie dar.^[118]

Die Arbeit von Artero und Duboc stellt einen wichtigen Durchbruch im Bereich der [NiFe]-H₂ase-Modellchemie dar.^[118] Durch die Einführung eines redoxaktiven Bipyridincis-Dithiolatliganden am Nickelzentrum und unter der Verwendung des Eisenbausteins [FeCpCO(MeCN)₂][BF₄] gelang die Darstellung einer neuen Klasse von Modellverbindung: Wie durch experimentelle und theoretische Studien gezeigt werden konnte, zeigt der bioinspirierte [NiFe]-Komplex die bisher höchste Aktivität im Bezug auf die elektrokatalytische Reduktion von Protonen durch [NiFe]-H₂ase-Modellverbindungen. Darüber hinaus stellt der Komplex von Artero und Duboc die erste Modellverbindung dar, deren Reaktivität nickelzentriert ist. Das Eisenzentrum ist - ähnlich wie im biologischen [NiFe]-Cofaktor - für die Modulierung der elektronischen Struktur des Nickelions verantwortlich. Besonders interessant sind in diesem Kontext auch die Isolierung und Charakterisierung eines intermediär auftretenden [Ni(I)Fe(II)]-Komplexes, welcher als Modell für den paramagnetischen Ni-L-Zustand der [NiFe]-H₂ase angesehen werden kann. Daher ist diese biomimetische Studie ein wertvoller Hinweis darauf, dass auch im biologischen System, der Ni-L-Zustand eine Spezies im Katalysezyklus darstellt (*s.* Abbildung 3.6).^[119]

3.1.3 Offene Forschungsfragen im Bereich der [NiFe]-H₂ase-Modelle

Im Fokus der Synthese und Untersuchung von heterodinuklearen [NiFe]-Komplexen als strukturelle und funktionelle Modellverbindungen für das aktive Zentrum der [NiFe]-H₂ase standen vorallem diamagnetische [Ni(II)Fe(II)]-Komplexe. Hierdurch gelang einerseits die Modellierung des (inaktiven) Ni-SI_a-Zustandes ([Ni(II)Fe(II)]) sowie des aktiven Ni-R-Zustandes ([Ni(II)(μ -H)Fe(II)]) und die Untersuchung der Natur des Hydridoliganden in einer heterobimetallischen Koordinationsumgebung.

Herausforderung Ni(III)-Hydrid

Hierbei fällt auf, dass in der Mehrzahl der synthetischen Modellverbindungen der Hydridoligand entweder verbrückend (μ -H) oder terminal am Fe-Zentrum gebunden auftritt. Bisher ist mit dem vor kurzem von Artero und Duboc präsentierten, funktionellen [NiFe]-H₂ase-Modellkomplex nur ein Beispiel eines terminal am Ni-Zentrum gebunden Hydridoliganden in einem heterodinuklearen [NiFe]-Komplex bekannt. Daher ist die Synthese und Untersuchung von molekularen [NiFe]-H₂ase-Modellen die dem Ni-C-Zustand ([Ni(III)(-H)Fe(II)]) entsprechen, auch in Zukunft noch eine große Herausforderung.^[54]

Herausforderung paramagnetische Zustände Ni-L und Ni-C

Ein bisher vergleichsweise wenig bearbeitetes Feld im Bereich der [NiFe]-H₂ase-Modelle ist die Synthese und Untersuchung paramagnetischer [NiFe]-Komplexe. Hierbei ist neben dem Ni-C Zustand ([Ni(III)(-H)Fe(II)], S = 1/2) insbesondere der Ni-L-Zustand ([Ni(I)Fe(II)], S = 1/2) eine wichtige Zielstruktur für Modellierungsansätze. Paramagnetische [NiFe]-Komplexe als Modelle des Ni-L-Zustandes sind deshalb interessant, da der Ni-L-Zustand seit kurzem nicht mehr nur als reines Artefakt sondern als wichtiges Intermediat im Katalysezyklus der [NiFe]-H₂ase angesehen wird.^[54,55,66]

Die gezielte Darstellung von [NiFe]-Komplexen mit einer [Ni(I)Fe(II)]-Konfiguration (S = 1/2) gestaltete sich bislang schwierig: so wurde zwar über paramagnetische [NiFe]-Komplexe in den Konfigurationen [Ni(II)Fe(I)] (S = 1/2)^[123], [Ni(II)Fe(III)] (*high-spin* Ni(II) ($s_1 = 1$); *low-spin* Fe(III) ($s_2 = 1/2$) $S_{ges} = 1/2$)^[124] und [Ni(I)(H)Fe(II)] (S = 1/2)^[125]



Abbildung 3.7. Paramagnetische [NiFe]-Komplexe als Modellverbindungen für den Ni-L-Zustand ([Ni(I)Fe(II)], S = 1/2) der [NiFe]-H₂ase.^[118,121,122]

berichtet; eine zum Ni-L-Zustande analoge elektronische und molekulare Struktur konnte jedoch lange nicht generiert werden.

Der erste synthetische [NiFe]-Modellkomplex für den Ni-L-Zustand wurde 2015 von der Gruppe um Schröder präsentiert^[121], gefolgt von einer weiteren Modellverbindung aus einer gemeinsamen Arbeit der Gruppen um Lubitz und Rauchfuss (*s.* Abbildung 3.7 *links* u. *mittig*).^[122] Beide Arbeiten betonen durch experimentelle wie theoretische Untersuchungen, ergänzend zu den Ausführungen von Artero und Duboc (*s. o.* u Abbildung 3.7 *rechts*)^[118], dass der Ni-L-Zustand ein wichtiges Intermediat der [NiFe]-H₂ase-Katalyse darstellt.^[54,55,66]

Herausforderung oxidierte Zustände Niu-A und Nir-B

Eine besondere Herausforderung stellt die Modellierung der (inaktiven) oxidierten [NiFe]-H₂ase-Zustände Ni_u-A und Ni_r-B dar. Zielstrukturen sind hierbei heterodimere [NiFe]-Komplexe, die über (verbrückende) Hydroxido- (HO⁻) bzw. Hydroperoxidoliganden (HOO⁻) sowie eine [Ni(III)Fe(II)] (S = 1/2) Konfiguration verfügen. Solche Strukturen sind vor allem vor dem Hintergrund der reduktiven Aktivierung des Metallcofaktors sowie der Aufklärung der molekularen Grundlagen der Sauerstofftoleranz einiger Hydrogenasen von Interesse.^[126–131] An dieser Stelle sei auf die ausführliche Beschreibung von Modellierungsversuchen der Sauerstofftoleranz im Bereich der einkernigen Nickel und zweikernigen Dieisenkomplexe in ?? dieser Arbeit verwiesen.^[128] Hier soll allerdings dennoch erwähnt werden, dass die Synthese und Charakterisierung heterobimetallischer [NiFe]-Komplexe mit Hydroxido- (HO⁻) oder Alkoxidoliganden (RO⁻, R = Alkyl) eine große Herausforderung für die metallorganische Chemie darstellt. Bisher sind nur zwei solcher Komplexe bekannt: ein Beispiel ist der von Driess und Limberg untersuchte, β -diketiminatoligandgestützte [NiFe]-Komplex mit verbrückender Alkoxidound Hydroxidofunktion, der im Kontext einer monooxygenaseartigen Reaktionssequenz isoliert und charakterisiert werden konnte (s. Abbildung 3.8 links).^[132] Das zweite Beispiel stellt ein von Holm und Huang untersuchter [NiFe]-Komplex mit verbrückendem μ_2 -Hydroxidoliganden dar, der allerdings im Kontext von Modellverbindungen für die [NiFe]-CODH entwickelt worden ist (s. u. bzw. Abbildung 3.8 rechts).^[133]

Fazit des aktuellen Forschungsstandes der [NiFe]-H2ase-Modelle

Die zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiet der bioinspirierten [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexe haben bereits zu einem guten Verständnis des biologischen Cofaktors und der [NiFe]-H₂ase-Katalyse beigetragen.^[51,53,54,61,102–107] Zukünftige Untersuchungen im Bereich der [NiFe]-H₂ase-Modelle sollten sich neben der Fortentwicklung funktioneller Modelle, die mit niedrigem Überpotential in wässriger Lösung bei pH = 7 operieren



Abbildung 3.8. Seltene [NiFe]-Komplexe mit Hydroxido- oder Alkoxidoliganden nach Driess und Limberg^[132] (*links*) sowie nach Holm und Huang^[133] (*rechts*).

können, der Untersuchung paramagnetischer [NiFe]-Komplexe (Kontext Ni-L-Zustand) sowie der Entwicklung von Modellen für das zentrale katalytische Intermediat, den Ni-C Zustand (Zielstruktur Ni(III)-Hydrid) sowie einem besseren Verständnis der Sauerstofftoleranz einiger [NiFe]-Hydrogenasen bzw. den oxidierten Zuständen Ni_u-A und Ni_r-B widmen.

3.2 Modellverbindungen für das Cluster C der [NiFe]-CODH

Im Vergleich zur Anzahl der H₂ase-Modelle ist die Anzahl von molekularen Modellverbindungen, die dem [NiFe₄S₄OH_x]-Cluster C der CODH nachempfunden sind, vergleichsweise gering.^[77,78]

Das erste kubanartige ([NiFe₃S₄]-Clustermodell wurde von Holm und Mitarbeitern vorgestellt (*s.* Abbildung 3.9 *links*): Ausgehend von ihrer Erfahrung im Bereich der bioanorganischen Modellverbindungen für [Fe_xS_y]-Cluster^[134,135] führte die Reaktion eines dreikernigen, thiolatsubstituierten, linearen [Fe₃S₄(SEt)₄]³⁻-Clusters mit Ni(PPh₃)₄ zum ersten kubanartigen [L¹NiFe₃S₃(L²)₃]²⁻-Cluster (L¹ = PPh₃, L² = ⁻SEt; S = ³/₂).^[136] Auf diesem Beispiel aufbauend, wurden die [NiFe]-Clustermodelle durch Ligandsubstitution an den Nickelzentren^[136,137] bzw. durch Verwendung unterschiedlicher Nickel- und [Fe₄S₄]-Clusterbausteine^[138,139] variiert.

Alle diese kubischen $[L^1NiFe_3S_3(L^2)_3]^{2-}$ -Cluster weisen tetraedrische Ni(II)- sowie (austauschgekoppelte) Fe(II) high-spin Zentren auf. Diese Art von strukturellen Modellen mimikrieren u.a. die Koordination π -acider Liganden wie CO an einem tetraedrischen Ni-Zentrum innerhalb eines $[NiFe_3S_4]$ -Clusters.^[78,140] Insbesondere durch die Substitution des monodentaten PPh₃- mit einem chelatisierenden Bisphosphin- (dmpe = Bis(dimethylphosphino)ethylen *s*. Abbildung 3.9 *mittig*)^[137] bzw. planaren Aryldithiolatliganden^[141] wurde darüber hinaus demonstriert, dass sich die Koordinationsgeometrie des Ni-Zentrums von tetraedrisch zu quadratisch-planar verändern lässt und somit eine wichtige Eigenschaft des CODH-Cluster C widerspiegelt.

Ein weiterer wichtiger Ansatz im Bereich der CODH-Strukturmodelle war ferner die Modellierung eines heterobimetallischen [NiFe]-Komplexes mit einem Fe-gebundenen Hydroxidoliganden in räumlicher Nähe zum benachbarten Ni-Zentrum. Unter der Verwendung eines makrozyklischen Ligandsystems gelang es Holm und Huang drei [NiFe]-Komplexe mit verbrückendem μ_2 -Hydroxido- (*s.* Abbildung 3.9 *rechts*) sowie $\mu_2 : \eta^2$ -Formiat- bzw. Cyanidliganden darzustellen und zu charakterisieren.^[133]



Abbildung 3.9. Kubanartige [NiFe₃S₄]-Clusters nach Holm mit tetraedrischem^[136] (*links*) und quadratisch-planarem^[137] (*mittig*) Ni-Zentrum sowie heterobimetallischer [NiFe]-Komplex mit Hydroxidoligand^[133] (*rechts*).

Bemerkenswerter Weise war keines dieser [NiFe]-Strukturmodelle in der Umwandlung von CO bzw. CO₂ aktiv. Darüber hinaus gelang es bisher nicht, das asymmetrische, dem Ni-Zentrum direkt gegenüberliegende "exo"-Fe-Zentrum zu modellieren.^[77,78,141]

Ein kürzlich von Ogo und Mitarbeitern veröffentlichter heterobimetallischer [NiIr]-Komplex stellt dahingegen ein funktionelles, biomimetisches Modell dar (*s*. Abbildung 3.10).^[142,143] In Abhängigkeit des pH-Wertes wurde sowohl die reversible Wasserstoffoxidation (pH < 7) als auch die Oxidation von CO zu CO₂ (pH > 7) beobachtet. Dabei konnte u. a. erstmals das für den oben beschriebenen CODH-Katalysezyklus relevante Intermediat, die protonierte [NiIr]-Formiatspezies, isoliert und charakterisiert werden. Besonders interessant hierbei ist die Decarboxylierung dieser Formiatspezies unter Bildung einer Hydridspezies, wie sie auch im Verlauf der CODH-Katalysezyklus diskutiert wird.^[142,143]



Abbildung 3.10. Biomimetische [Nilr]-Komplexe nach Ogo und Mitarbeitern in der pH-abhängigen H₂- und CO-Oxidation.^[142,143]

Die Synthese und Charakterisierung von funktionellen [NiFe]-Modellkomplexen für die CODH stellen allerdings nach wie vor eine große Herausforderung für die bioinspirierte Chemie dar.

4 Aufgabenstellung

4.1 Allgemeine Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, einkernige Nickel- und zweikernige, heterobimetallische [NiFe]-Komplexe zu synthetisieren und zu untersuchen, deren Eigenschaften im weitesten Sinne als "bioinspiriert" bezeichnet werden können. Darunter ist konkret die Anwendung von Gestaltungskriterien zu verstehen, die sich von den [NiFe]-Cofaktoren der [NiFe]-Hydrogenase ([NiFe]-H₂ase) oder der [NiFe]-Kohlenmonoxiddehydrogenase (CODH) sowie deren Reaktivitätsmuster ableiten lassen (s. Abbildung 4.1). Im Hinblick auf die molekularen Strukturen der Zielverbindungen standen einkernige Nickel- oder heterobimetallische [NiFe]-Komplexe im Mittelpunkt. Die heterobimetallischen Verbindungen sollten zweikernig sowie durch Thiolatliganden verbrückt sein und damit z.B. das schmetterlingsartige {Ni(µ-RS)₂Fe}-Bindungsmotiv aus dem aktiven Zentrum der [NiFe]-H₂ase widerspiegeln. Darüber hinaus sollten sich in den elektronischen Strukturen der Zielmoleküle Aspekte aus den biologischen Vorbildern wiederfinden: die Eisenzentren der heterodimeren Verbindungen sollten in der Oxidationsstufe +II vorliegen und dabei entweder eine high-spin Konfiguration ähnlich dem Cofaktor der CODH oder eine low-spin Konfiguration annehmen, wie sie im aktiven Zentrum der [NiFe]-H₂ase vorliegt. Ferner stand die Untersuchung potentieller Metall-Metall-Wechselwirkungen in den heterobimetallischen [NiFe]-Komplexen im Mittelpunkt.



Abbildung 4.1. Ableitung der Gestaltungskriterien für die Zielverbindungen dieser Arbeit von den biologischen [NiFe]-Cofaktoren aus [NiFe]-H₂ase und CODH.

Ein weiterer Fokus lag auf der Untersuchung der Redoxeigenschaften, wobei u. a. ein redoxaktives Ni(II)-Zentrum in einer heterodimeren Koordinationsverbindung realisiert werden sollte. Im Hinblick auf die Funktionalität der Zielmoleküle standen Reaktivitätsuntersuchungen bzgl. der Protonenreduktion, der H₂-Oxidation, der Übertragung von Hydriden und der Reduktion von CO₂ im Mittelpunkt.

4.2 Aufgabenstellung Teil 1

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung eines neuartigen, zweizähnigen Hybridliganden, der neben einer *N*-heterocyclischen Silylen (NHSi)-Einheit über eine Pyridinfunktion als weitere *N*- σ -Donoreinheit verfügt (*s*. Abbildung 4.2). Hierbei sollte ausgehend vom β -Diketiminatosilylen 1 die Aktivierung der O-H-Bindung von 2-Hydroxypyridin untersucht werden, um einen synthetischen Zugang zu einem solchen Hybridliganden zu ermöglichen. Als weiterer Schritt standen Untersuchungen zur Koordinationschemie dieses potentiellen Liganden im Mittelpunkt: neben der Koordination an Nickel waren die Evaluierung von σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften von Interesse. Schließlich sollte die Eignung dieses Silylen-Pyridin-Hybridliganden für nickelvermittelte Reaktionen im Kontext der von [NiFe]-H₂asen und CODH bioinspirierten Katalyse (Hydrierung eines Ketons, H₂-Aktivierung, Hydridtransfer auf CO₂) untersucht werden (*s*. Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2. Ziel des ersten Teils der Arbeit waren die Synthese und Charakterisierung neuartiger Hybridliganden und Untersuchung der Koordniationschemie in Nickelkomplexen.

4.3 Aufgabenstellung Teil 2

Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war, modulare Syntheserouten zu heterodimeren [NiFe]-Komplexen unter der Verwendung des einkernigen *cis*-Dithiolatonickelkomplexes N,N'-diethyl-3,7-diazanonan-1,9-dithiolatonickel(II) ([Ni(pda-bme)]) und geeigneten Eisenbausteinen mit β -Diketiminato-Ligandgerüst zu entwickeln. Im Zuge der Charakterisierung dieser paramagnetischen [NiFe]-Komplexe stand die Aufklärung der elektronischen Struktur im Mittelpunkt, insbesondere Aspekte der magneto- und redoxchemischen Eigenschaften (*s.* Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3. Aufgabenstellung des zweiten Teils der Arbeit war einerseits die modulare Synthese heterodimerer [NiFe]-Komplexe ausgehend von einem einkernigen *cis*-Dithiolatonickelvorläuferkomplex sowie geeigneten Eisenbausteinen mit β -Diketiminato-Ligandgerüst. Im Rahmen der Charakterisierung stand ferner die Aufklärung der elektronischen Struktur der heterobimetallischen Verbindungen im Fokus.

4.4 Aufgabenstellung Teil 3

Im dritten Teil der Arbeit sollten *S*-oxygenierte heterodimere [NiFe]-Komplexe als strukturelle Modelle von Sulfenatintermediaten einer O_2 -toleranten [NiFe]-H₂ase dargestellt und charakterisiert werden (*s.* Abbildung 4.4). Hierbei war von besonderer Bedeutung, einen synthetischen Zugang zu *S*-oxygenierten [NiFe]-Modellkomplexen für schwingungsspektroskopische Untersuchungen zu schaffen. Bei der Charakterisierung standen neben grundlegenden Aspekten der elektronischen Struktur der Metallzentren, insbesondere die koordinationschemischen und elektronischen Eigenschaften der Sulfenateinheit in einer heterobimetallischen Koordinationsumgebung im Mittelpunkt.



Abbildung 4.4. Ziel des dritten Teils der Arbeit waren die Synthese und Charaktersieriung von *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexen als strukturelle Modelle von Sulfenatintermediaten einer O_2 -toleranten [NiFe]-H₂ase.

Teil II

Synthese, Charakterisierung und Untersuchungen zur Koordinationschemie eines Silyl(en)-Pyridin-Chelatliganden

5 Synthese, Charakterisierung und Untersuchungen zur Koordinationschemie eines neuartigen Silylen-Pyridin-Hybridliganden

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung eines Chelatliganden geschildert, der über eine Silyl(en)- sowie eine Pyridineinheit als weitere σ -Donorfunktion verfügt. Synthetisch zugänglich ist dieses Ligandsystem durch die O-H-Bindungsaktivierung von 2-Hydroxypyridin (2-hpy) durch das β -Diketiminatosilylen 1 und anschließende Metallierung. In diesem Zusammenhang werden die Synthese und Charakterisierung des ersten Silylen-Pyridin-Nickel(II)-Komplexes beschrieben sowie die σ -Donorund π -Akzeptoreigenschaften des Silylen-Pyridin-Hybridliganden diskutiert. Ferner wird die Eignung dieses Silylen-Pyridin-Hybridliganden für nickelvermittelte Reaktionen im Kontext der von [NiFe]-H₂asen und CODH bioinspirierten Katalyse untersucht.

5.1 Einleitung

5.1.1 Tetrelene

Silylene sind zweifach koordinierte, zweiwertige Siliciumspezies und schwere Homologe der Carbene.^[145-149] Während das :CH₂-Stammsystem im Triplettzustand vorliegt, befinden sich die Tetrelene der schwereren Elemente, :EH2 (E = Si, Ge, Sn, Pb), im Singulettzustand (s. Abbildung 5.1 links).^[144] Die Elektronenpaarung im s-Orbital in den schwereren Homologen E = Si, Ge, Sn und Pb wird durch eine zunehmende Hybridisierungsenergie der s- und p-Orbitale begünstigt. Die Zunahme der Hybridisierungsenergie innerhalb der 14. Gruppe liegt in relativistischen Effekten begründet, die mit zunehmender Kernladung zu einer Kontraktion und damit zu einer energetischen Absenkung der s-Orbitale führen, so dass die Energiedifferenz zu den jeweiligen p-Orbitalen zunimmt.^[150] Dies bedeutet insgesamt, dass innerhalb der 14. Gruppe mit steigender Ordnungszahl eine Hybridisierung aus s- und p-Orbitalen energetisch weniger begünstigt ist.^[144,150,151] Der energetische Unterschied zwischen Singulett- und Triplettzustand ΔE^{T-S} nimmt innerhalb der 14. Gruppe mit steigender Ordnungszahl zu und begünstigt daher bei den Tetrelenen der schwereren Elemente, :EH₂ (E = Si, Ge, Sn, Pb) den Singulettzustand.^[144] Dies führt auch zum sogenannten *inert pair*-Effekt^[152], der das (strukturchemische) Phänomen beschreibt, dass mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb der 14. Gruppe die Tendenz dahingehend steigt, dass sich s-Elektronen als einsames Elektronenpaar in Orbitalen befinden, die nicht an einer Bindung beteiligt sind; anders ausgedrückt bedeutet dies, dass mit zunehmender Ordnungszahl die Beteiligung der s-Orbitale an Mehrfachbindungen energetisch weniger bevorzugt ist.^[151]



Abbildung 5.1. Das :CH₂-Stammsystem liegt im Triplettzustand vor; die Tetrelene der schwereren Elemente, :EH₂ (E = Si, Ge, Sn, Pb) liegen im Singulettzustand vor (links).^[144] Tetrelene lassen sich thermodynamisch durch π -Donorsubstituenten und kinetisch durch sperrige Liganden stabilisieren (rechts).^[145,146]

5.1.2 N-Heterocyclische Silylene

Silylene sind hochreaktive Spezies, die sich analog zu Carbenen^[153–157] durch die Wahl geeigneter Substituenten am Si-Zentrum thermodynamisch und kinetisch stabilisieren lassen. Zu einer thermodynamischen Stabilisierung tragen π -Donoratome bei, die über einen mesomeren Effekt Elektronendichte in das unbesetzte *p*-Orbital des Si-Zentrums geben (*s*. Abbildung 5.1 rechts).^[145,146] Andererseits tragen die meist elektronegative-ren π -Donoratome auch über einen negativen induktiven Effekt zur Stabilisierung des niedervalenten Si-Zentrums bei.^[145,146] Insgesamt ergibt sich daher mit diesen elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten am Si-Atom ein sogenanntes *push-pull* System. Werden zusätzlich sterisch anspruchsvolle Donorfunktionen eingesetzt, so tragen diese dazu bei, dass einerseits das unbesetzte *p*-Orbital vor dem Angriff durch Nucleophile im Vergleich zum :SiH₂ -Stammsystem besser geschützt ist (*s*. Abbildung 5.1 rechts);^[145,146] andererseits verhindern sterisch anspruchsvolle Liganden die Oligomerisierung der Silylene zu [ER₂]_x-Spezies ($x \ge 2$).^[145,146]

Die beschriebene Strategie zur thermodynamischen und kinetischen Stabilisierung von Tetrelenen wurde erstmals mit der Synthese des ersten stabile Phosphino-Carbens durch Betrand et al. (1988, *s*. Abbildung 5.2 links)^[153] sowie mit der Isolierung des ersten stabilen *N*-heterocyclischen Carbens (NHC) durch Arduengo (1991, *s*. Abbildung



Abbildung 5.2. Stabilisierte Tetrelene: Phosphino-Carben (Betrand et al. 1988, links)^[153], *N*-heterocyclisches Carben (Arduengo 1991, Mitte links)^[158], *N*-heterocyclische Silylene nach West und Denk (1994, Mitte rechts)^[159] sowie nach Drieß (2006, rechts; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl)^[160].

5.2 Mitte links)^[158] demonstriert. Das erste *N*-heterocyclische Silylen (NHSi) wurde 1994 von West und Denk vorgestellt (*s*. Abbildung 5.2 Mitte rechts).^[159] Seitdem folgten wenige weitere Beispiele stabiler Silylene^[161–166], u.a. das von Drieß und Mitarbeitern isolierte NHSi **1** mit einem β -Diketimin-atoligandgerüst^[160] (*s*. Abbildung 5.2 rechts).

5.1.3 Reaktivität von Tetrelenen

Tetrelene sind in der Lage, nicht nur neuartige Transformationen im Bereich der organischen Chemie zu ermöglichen^[157,167], sondern auch kleine Moleküle zu aktivieren und Transformationen einzugehen, die bislang Übergangsmetallen vorbehalten waren.^[168–173] Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist die Aktivierung von Diwasserstoff unter milden Bedingungen durch ein acyclisches, stabiles Silylen (*s.* Abbildung 5.3).^[174]



Abbildung 5.3. Übergangsmetallartige Aktivierung von Diwasserstoff durch ein acyclisches, stabiles Silylen.^[174]

Auch *N*-heterocyclische Silylene eröffnen durch ihre jeweiligen elektronischen Strukturen Möglichkeiten zur übergangsmetallfreien Aktivierung von C-H, C-X, Si-X, E-H (E = Elemente der 15. und 16. Gruppe), P-P, E-O (E =C, N) und E-E (E = O, S, Se, Te) Bindungen.^[168,175–177] So trägt die zwitterionische (ylid-artige) elektronische Struktur des β -diketiminatogestützten Silylens 1 von Drieß und Mitarbeitern^[160], entscheidend zu dessen Reaktivität bei, die sich von der anderer NHSis unterscheidet: so ist nicht nur das Siliciumatom mit seinem einsamen Elektronenpaar im *s*-Orbital ein nucleophiles Reaktionszentrum, sondern auch die exozyklische Methylengruppe (*s*. Abbildung 5.4 links).^[168]

Dies konnte u.a. durch den unerwarteten Ausgang der Aktivierung von O-H Bindungen von Wassermolekülen gezeigt werden. Zunächst führt das Vorhandensein zweier Reaktionszentren (oxophiles Si-Zentrum und Brønstedt-basische Methylengruppe) zur 1,4-Addition von H₂O. Das intermediär gebildete Hydroxosilylen unterliegt dann der



Abbildung 5.4. Zwitterionische (ylid-artige) Struktur des β -Diketiminatosilylens **1** (links).^[160] Die Aktivierung von O-H Bindungen von Wassermolekülen führt zum Siloxysilylen **2** (rechts) als einzigem Produkt der Wasseraddition; Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl.^[178]

1,4-Protonenwanderung und nachfolgend der Reaktion zum Siloxysilylen **2** als einzigem Produkt der Wasseraddition (s. Abbildung 5.4 rechts). Hierbei ist interessant, dass die 1,4-Protonenwanderung schneller als die Protonenwanderung von der Hydroxygruppe zum Siliciumzentrum unter der Ausbildung eines potentiellen Silaformamids ist, welches in der Additionsreaktion von H₂O jedoch nicht beobachtet wird.^[178]

5.1.4 *N*-Heterocyclische Silylene als Liganden in der übergangsmetallvermittelten Katalyse

N-heterocyclische Carbene sind aufgrund ihrer Eigenschaften als starke σ -Donoren und ihrer steuerbaren π -Akzeptorfähigkeit als Liganden in Übergangsmetallkomplexen^[156,157,179–182] und in der übergangsmetallvermittelten homogenen Katalyse etabliert.^[183–194]. Ferner wurden die ausgezeichneten σ -Donor-/ π -Akzeptoreigenschaften für die Stabilisierung von Hauptgruppenelementspezies genutzt.^[195?–200] Im Gegensatz dazu sind für die Verwendung von NHSis als Liganden in der übergangmetallvermittelten Katalyse weniger Beispiele bekannt; die zunehmende Anzahl von Berichten über NHSis als Liganden in homogenkatalytischen Transformationen in jüngerer Zeit zeigt jedoch das große Potential dieser noch relativ jungen Klasse von Liganden.^[201–206] NHSi-Ligandsysteme umfassen monodentate NHSis in verbrückendem^[207] oder terminalem^[203,208,209] Koordinationsmodus, bidentate Bis(silylen)-Chelatliganden^[210–212] und tridentate Liganden mit meridionalem Koordinationsmodus (Pinzettenliganden, *s*. Abbildung 5.5)^[213–218].



Abbildung 5.5. NHSi-Liganden in monodentatem^[203,207-209], bidentatem^[210-212], pinzettenartigem^[213-218] oder hybridem^[219] Koordinationsmodus.

NHSis zeichnen sich durch ausgezeichnete σ -Donoreigenschaften aus. Szilvási und Benedek belegten durch umfassende DFT-Berechnungen der Protonenaffinitäten ausgewählter Systeme, dass die stereoelektronischen Eigenschaften von NHSis die von NHCs und Phosphinen übertreffen können (σ -Donor-/ π -Akzeptoreigenschaften, sowie Übertragung von Elektronendichte vom Liganden auf das Metallzentrum (*ligand-to-metal charge transfer* (LMCT)) bei gleichzeitiger Betrachtung der sterischen Eigenschaften).^[220]

Experimentell konnte dies für das sechsgliedrige, β -diketiminatgestützte NHSi 1 durch Infrarot (IR)-spektroskopische Untersuchung der A1-Streckschwingung von Carbonylliganden in NHSi \rightarrow Ni(CO)₃-Komplexen ($\tilde{\nu}$ (CO) $\geq 2046 \text{ cm}^{-1}$) gezeigt werden, die im Vergleich zu entsprechenden Phosphin- und NHC-Nickelcarbonylkomplexen hin zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.^[221] Darüber hinaus wurden die Phosphinliganden überlegenen σ -Donoreigenschaften durch spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen von Iridium- und Rhodiumkomplexen mit Bis(silylen)- und Bis(germylen)-Pinzettenligandsystemen demonstriert.^[214,215] Ferner wurde gezeigt, dass die im Vergleich zu P(III)-basierten, analogen Ligandsystemen besseren σ -Donoreigenschaften der Silylen- und Germylenpinzettenliganden zu deutlichen Unterschieden bzgl. Reaktivität und Selektivität in der iridiumkatalvsierten C-H-Borylierung von Arenen führten.^[214,215] Auch in der rhodiumvermittelten Hydroformylierung von Styrol führte der Einsatz des ferrocenylverbrückten Bis(silylen)liganden im Vergleich zum analogen Bisphosphinliganden zwar zu etwas geringerer Selektivität, allerdings zu deutlich höheren Aktivitäten.^[222] Ein besonders beeindruckendes Beispiel für die Überlegenheit von NHSi-Ligandsystemen gegenüber analogen Phosphinliganden gelang mit dem erfolgreichen Einsatz eines Bis(silylen)-Chelatliganden mit Carboranligandrückgrat (SiCCSi) in der nickelkatalysierten Aminierung von Arylhalogeniden (Buchwald-Hartwig-Kupplung).^[212] Hierbei führten die im Vergleich zum P(III)-basierten, analogen Ligandsystem deutlich besseren σ -Donoreigenschaften des SiCCSi-Liganden zu einer starken Reduzierung der Katalysatormenge auf 0.5 mol% im Vergleich zu 1-10 mol% in herkömmlichen Systemen.^[212]

5.2 Bidentate Silyl(en)-Hybridliganden

In der Reihe von NHSi-basierten Ligandsystemen sind hybride Chelatliganden mit einer Silylen- sowie einer weiteren σ -Donorfunktion bisher nur einmal vertreten.^[219] Solche Ligandsysteme mit zwei verschiedenen σ -Donorfunktionen sind allerdings im Hinblick auf die Modulierung der elektronischen Struktur des koordinierten Metallzentrums interessant. Bidentate Liganden mit unterschiedlich starken σ -Donoreinheiten bzw. im Sinne des HSAB-Prinzips unterschiedlich harten Liganden sind potentiell als hemilabile Liganden^[223] anzusehen, die neue Reaktivitätsmuster eröffnen können: hemilabile Liganden sind für übergangsmetallvermittelte (katalytische) Transformationen sowie die Aktivierung kleiner Moleküle interessant, da sie einerseits reversibel und selektiv Koordinationsstellen für Substrate durch Substitution am Metallzentrum frei geben, andererseits aber auch reaktive Intermediate stabilisieren können (*s.* Abbildung 5.6 links).^[224–230]



Abbildung 5.6. Reversibler Wechsel zwischen $\kappa^2 D$, D' und $\kappa^1 D$ Koordinationsmodus als Konzept hemilabiler Ligandsysteme (links). Beispiele für hemilabile Liganden mit P,O und N,C σ -Donorfunktionen (rechts).

Der von Jeffrey und Rauchfuss geprägte Begriff der *hemilabilen* Liganden bezog sich zunächst auf bidentate Liganden mit P- und O-Donorfunktionen (Diphenylphosphinoanisole, *s.* Abbildung 5.6 mittig).^[223,231] Das Konzept der Hemilabilität wurde dann auf gemischte P- und N-Donorfunktionen ausgeweitet, wobei vor allem Pyridylphosphine eine große Rolle spielen.^[232,233] Ein prominentes Beispiel für einen zweizähnigen, hemilabilen Liganden in der homogenen Nickelkatalyse ist ein Carboxyphosphinligand, der erstmals von K. Issleib synthetisiert wurde (*s.* Abbildung 5.6 mittig) und später zu großen Erfolgen im Bereich der Olefinoligomerisierung (*shell higher olefin process* (SHOP)) führte.^[234–236] Aus jüngerer Zeit sind auch gemischte C-/N-Donorligandsysteme in Form gemischter NHC-Pyridinliganden bekannt (*s.* Abbildung 5.6 rechts).^[237–239] Daher stellt sich die naheliegende Frage, ob sich auch (hemilabile) gemischte, NHSi-basierte Ligandsysteme mit einer weiteren σ -Donorfunktion realisieren ließen.

Synthetischer Zugang zu Silylen-Hybridliganden

Eine allgemeine Strategie zur Darstellung von hybriden Ligandsysteme mit Silyl(en)einheit und einer weiteren σ -Donorfunktion ist die Aktivierung von E-H Bindungen (E = C, N, O) von donorfunktionalisierten Substraten am Siliciumatom des β -diketiminatogestützten Silylens **1**. Als donorfunktionalisierte Substrate eignen sich hierbei prinzipiell Amino- oder Phosphinoalkohole und -amine (*s*. Abbildung 5.7).



Abbildung 5.7. Synthetischer Zugang zu Silylen-Hybridliganden durch E-H Aktivierung (E = C, N, O) von σ -donorfuktionalisierten Substraten, wie z.B. Aminoalkoholen.

Ein unerwartetes Beispiel für die Einführung einer weiteren σ -Donoreinheit in Form eines *N*-heterocyclischen Carbens ist das Silylcarben 4.^[240] Das NHC-stabilisierte (NHC = 3,4,5-trimethylimidazol-2-yliden-6-yl) β -Diketiminatosilylen **3** unterliegt bei Temperaturen von T > -20 °C einer intramolekularen C-H-Aktivierung und Tautomerisierung unter Ausbildung des Silylcarbens **4** (*s*. Abbildung 5.8).^[240] Dieses kann durch Reaktion mit Nickel(II)bromid und formaler [1,4]-Migration eines Wasserstoffatoms vom Siliciumzentrum zur exocyclischen Methylengruppe (Tautomerisierung) in den Silylen-Carben-Nickel(II)-Komplex **5** überführt werden (*s*. Abbildung 5.8).^[219] Wie weitere Untersuchungen zeigten, ist dieser Nickelkomplex ein Präkatalysator in der Kumada-Coriu-Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden und Grignardreagenzien. Darüber hinaus gelang es zu demonstrieren, dass sich das Silylen-Carben-Ligandgerüst auch zur Stabilisierung elektronenreicher Nickel(0)-Komplexe eignet.^[219]

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese des "maskierten" Hybridliganden 4 und der Aktivierung von O-H-Bindungen von Wasser durch das NHSi 1, wurde in dieser Arbeit die Aktivierung der O-H-Bindung von 2-hpy untersucht, um einen silylenbasierten Hybridliganden mit N- σ -Donorfunktion herzustellen.



Abbildung 5.8. Unerwartete intramolekulare C-H Aktivierung im NHC-NHSi-Addukt und Ausbildung des Silylcarbens **4**.^[240] Durch Reaktion mit Nickel(II)bromid und formaler [1,4]-Migration eines Wasserstoffatoms lässt sich dieses in den Silylen-Carben-Nickel(II)-Komplex **5** überführen.^[219]

5.3 Synthese und Charakterisierung des Pyridinoxysilans 6

Bei der O-H-Aktivierung von 2-hpy durch das β -Diketiminatosilylen 1 ist zu beachten, dass für das Substrat 2-hpy ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht zwischen dem Lactim- (2-hpy) und dem Lactamtautomer (2-Pyridon) besteht: in polaren, protischen Lösungsmitteln wird das Lactam-, in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln das Lactimtautomer bevorzugt (s. Abbildung 5.9).^[241–244] Daher ist für die O-H-Aktivierung von 2-hpy durch das β -Diketiminatosilylen 1 die Wahl eines unpolaren Lösungsmittels eine Voraussetzung. Das NHSi 1 wird mit 2-hpy bei Raumtemperatur (RT) in n-Hexan zur Reaktion gebracht (s. Abbildung 5.9). Innerhalb von einer Stunde ist die Reaktion vollständig. Nach Filtration werden alle flüchtigen Bestandteile destillativ im Unterdruck entfernt und der verbleibende nahezu farblose Feststoff mit Diethylether extrahiert. Durch Konzentrierung des Extrakts und Kühlung bei -30°C wurden farblose



Abbildung 5.9. Synthese des Pyridinoxysilans 6 via O-H-Aktivierung in 2-hpy durch 1.

Kristalle erhalten, die NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie röntgenographisch untersucht und als das angestrebte Pyridinoxysilan **6** identifiziert wurden (η = 78 %).

NMR-spektroskopische Charakterisierung von 6

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der farblosen Kristalle von 6 in Benzol- d_6 deuten aufgrund der Anzahl der Signale auf eine geringe Symmetrie in Lösung bei RT hin. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten (H,H - correlated spectroscopy (H,H-COSY) u. heteronuclear single quantum coherence (HSQC)) interpretiert (s. Anhang A.1.1). Die Multipletts bei chemischen Verschiebungen von δ = 7.46 - 7.42, 6.75 - 6.66 sowie 6.14 - 6.07 ppm sind Teil eines AA'XX'-Spinsystems und den Protonen des Pyridinkerns zuzuordnen (s. Abbildung 5.10). Die aromatischen Protonen der *Dipp*-Substituenten sind als Multiplett bei δ = 6.75 - 6.66 ppm zu beobachten. Das Singulett bei δ = 5.54 ppm ist dem Silyl-Proton zuzuordnen, für welches auch ²⁹Si-Satelliten mit einer Kopplungskonstanten von ${}^{1}J_{Si,H}$ = 145.80 Hz beobachtet werden. Die Resonanz bei δ = 5.41 ppm ist als "Pseudo"-Dublett (⁴*J*_{*H*-*H*} = 0.78 Hz) zu beschreiben und dem γ -Proton des β -Diketiminatoligandrückgrats zuzuordnen, das schwach zu den exozyklischen, diastereotopen Methylenprotonen koppelt. Die Kopplung ist hierbei als Kreuzsignal im H,H-COSY-Spektrum zu beobachten (s. Anhang A.1.1, Abbildung A.5). Ferner sind bei chemischen Verschiebungen von 3.95 und 3.33 ppm die Methylenprotonen des β -Diketiminatoligandrückgrats jeweils als Singulett zu beobachten. Die Methinprotonen der Isopropylfunktionen des β -Diketiminatoliganden werden jeweils



Abbildung 5.10. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, Benzol- d_6) des Pyridinoxysilans 6. * = Lösungsmittel.

als Septett bei δ = 3.73, 3.69, 3.67 sowie 3.66 ppm (${}^{3}J_{H-H}$ = 6.7 Hz) detektiert. Die sieben Dubletts im Bereich von δ = 1.37 - 1.03 entsprechen insgesamt 24 Protonen und sind den Methylgruppen der 2,6-Diisopropylphenyl (*Dipp*)-Substituenten zuzuordnen (${}^{3}J_{H-H}$ = 6.9 Hz), wobei zwei der acht Methylprotonen eine isochrone Resonanz bei δ =1.37 ppm aufweisen. Die exozyklische Methylgruppe des β -Diketiminatoliganden ist als Singulett bei δ =1.51 ppm zu beobachten. Die Resonanzen des ¹³C-NMR-Spektrums wurden dem HSQC-Experiment entsprechend zugeordnet (*s*. Anhang A.1.1, Abbildung A.6). Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei δ = -52.0 ppm und ist damit im Vergleich zum β -Diketiminatosilylen **1** (δ = 88.4 ppm)^[160] zu höherem Feld verschoben. Insgesamt legt die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Reaktionsproduktes nahe, dass das Pyridinoxysilan **6** vorliegt.

IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchung von 6

Das IR-Spektrum von **6** (*s*. Anhang, Abbildung A.20) zeigt ein charakteristisches Signal bei $\tilde{v} = 2211 \text{ cm}^{-1}$, das im typischen Bereich von Si-H-Streckschwingungen von Aroxysilanen liegt^[245] und im Einklang mit der im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten Resonanz ($\delta = 5.54 \text{ ppm}$, ¹ $J_{Si,H} = 145.80 \text{ Hz}$) steht.

Im hochaufgelösten APCI-Massenspektrum von **6** (*s*. Anhang, Abbildung A.22) wird neben dem Basissignal bei einem *m*/*z*-Verhältnis von 419.3416, welches dem Fragmention des β -Diketiminatoligandrückgrats entspricht ([C₂₉H₄₃N₂]⁺, m/z = 419.3426 ber.) auch das Molekülion [M + H]⁺ bei m/z = 540.3403 beobachtet ([C₃₄H₄₅N₃OSi]⁺, m/z = 540.3405 ber.).

Röntgenographische Charakterisierung von 6

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle des Pyridinoxysilans 6 können durch Umkristallisieren in n-Hexan oder Diethylether bei 5 °C gezüchtet werden. 6 kristallisiert als farblose Rhomben in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei sich zwei voneinander unabhängige Moleküle des Pyridinoxysilans in der asymmetrischen Einheit befinden (s. Anhang A.2.1). Da die Bindungslängen und -winkel der beiden unabhängigen Moleküle innherhalb des experimentellen Fehlers gleich sind, werden die röntgenographischen Daten nur für ein Molekül diskutiert (s. Abbildung 5.11). Das Siliciumzentrum bindet neben den beiden β -Diketiminato-N-Atomen und dem Pyridinoxy-O-Atom ein Wasserstoffatom, welches in der Elektronendichtekarte lokalisiert und gemäß dem Reitermodell verfeinert wurde. Die Winkel am Si-Zentrum (θ (°): O1-Si1-N2 = 114.17(12), O1-Si1-N3= 105.88(11) und N2-Si1-N3 = 104.47(12)) deuten auf eine verzerrte tetraedrische Geometrie hin. Der Si1-O1-Abstand in 6 von 1.654(2) Å ist im Vergleich zum Silylensiloxan 2 etwas länger (Si1-O1 = 1.632(1) bzw. 1.627(1) Å)^[178], liegt aber in einem für Si-O-Bindungen in Alkoxysilanen bzw. Siloxanen typischen Bereich.^[246] Die Si-N-Abstände (Si1-N1 = 1.719(2) bzw. Si1-N2 = 1.724(2) Å) sind mit denen des β -Diketiminatosilylens 1 (Si-N = 1.734(11) und 1.735(11) Å) bzw. der Siloxyeinheit des Siloxysilylens 2 (Si-N = 1.726(2) und 1.725(2) Å) vergleichbar. Ferner ist im Rückgrat des β -Diketiminatoliganden die exocyclische Methyleneinheit mit einer kürzeren C-C-Bindung (C1-C2 = 1.399(4) Å) im Vergleich zum exocyclischen Methylsubstituenten (C4-C5 = 1.434(4) Å) zu beobachten.

Die röntgenographischen Charakterisierung von 6 ist im Einklang mit den IR- und NMR-spektroskopischen sowie den massenspektrometrischen Daten.



Abbildung 5.11. Molekülstruktur des Pyridinoxysilans **6** im Kristall (monoklin, $P2_1/c$, R1 = 0.0972, wR2 = 0.2003, GooF = 1.044). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Es ist nur eins von zwei unabhängigen Molekülen der asymmetrischen Einheit abgebildet. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å): Si1-O1 = 1.654(2), Si1-N1 = 1.719(2), Si1-N2 = 1.724(2), C1-C2 = 1.399(4), C4-C5 = 1.434(4). Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.1 entnommen werden.

Versuche zur Koordinationschemie von 6

Das Pyridinoxysilan **6** wurde hinsichtlich seiner Eignung als Ligand in 3*d*-Übergangsmetallkomplexen untersucht. Die Metallierungsversuche mit Eisenvorläuferverbindungen (FeCl₂(thf)_{1.5}, FeBr₂) führten u. a. zur Extrusion des β -Diketiminatoligandrückgrates, was in Form des protonierten β -Diketiminatoliganden in der ¹H-NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung neben einer Reihe weiterer nicht-identifizierter Produkte beobachtet wurde. Die Verwendung von Co(PPh₃)₃Cl führte ebenfalls zu einem komplexen Reaktionsgeschehen, wobei röntgenographisch Co(OPPh₃)Cl₂ als tetraedrische Co(II)-Spezies identifiziert werden konnte. Da dies auf Zersetzungsprozesse einerseits durch eine Redoxdisproportionierung und andererseits durch eine möglicherweise zu große Oxophilie der Phosphinliganden hindeutet, wurden die Reaktionen des Pyridinoxysilans **6** mit CoCl₂ bzw. CoBr₂ untersucht. Diese führten jedoch ebenfalls zu komplexen Produktgemischen, in denen keine Verbindung identifiziert werden konnte. Bei Verwendung von CuI wurde keine Umsetzung beobachtet.

5.4 Synthese und Charakterisierung des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7

Im Gegensatz dazu führte die Reaktion des Pyridinoxysilans **6** mit NiBr₂(dme) (DME = 1,2-Dimethoxyethan) in Toluol bei 50 °C nach 16 h Reaktionsdauer mit 74% Ausbeute zur Bildung eines rotbraunen Feststoffs, der als erster Silylen-Pyridin-Nickel(II)-Komplex identifiziert werden konnte (*s.* Abbildung 5.12).



Abbildung 5.12. Umsetzung des Pyridinoxysilans **6** mit NiBr₂(dme) zum Silylen-Pyridin-Nickelkomplex **7** *via* formaler intramolekularer [1,4]-Wasserstoffwanderung (Tautomerisierung).

Der Nickelkomplex 7 wurde mittels NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgendiffraktometrie sowie Cyclovoltammetrie charakterisiert. Eine Ableitung der σ -Donorsowie der π -Akzeptoreigenschaften des Silylen-Pyridin-Hybridliganden in 7 erfolgt anschließend anhand einer gemeinsamen Diskussion der spektroskopischen und strukturellen Charakterisierung des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7.

NMR-spektroskopische Charakterisierung von 7

Die Interpretation der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten (H,H-COSY und HSQC, s. Anhang A.1.1). Im ¹H-NMR-Spektrum (s. Abbildung 5.13) sind bei δ = 9.07, 7.25, 6.56 und 6.35 ppm jeweils Multipletts mit einem Integral, das einem Proton entspricht, zu beobachten, die einem Spinsystem höherer Ordnung angehören und den Protonen des Pyridinkerns zuzuordnen sind. Die aromatischen Protonen der *Dipp*-Substituenten des β -Diketiminatoliganden sind als Multiplett bei δ = 7.42 - 7.27 ppm zu beobachten. Die als Singulett auftretende Resonanz bei δ = 5.89 ppm entspricht dem Proton in γ -Position des β -Diketiminatoliganden. Die Methinprotonen sind als stark verbreitertes Signal bei δ = 4.65 ppm (Halbwertsbreite 31 Hz) und als Septett bei δ = 3.28 ppm (${}^{3}J_{H-H}$ = 6.8 Hz) zu beobachten. Die Verbreiterung der tieffeldverschobenen Resonanz bei δ = 4.65 ppm deutet auf einen dynamischen Prozess hin. Im ¹H-NMR-Spektrum des verwandten Silylen-Carben-Nickel(II)-Komplexes 5 wurde ebenfalls ein zu tieferem Feld verschobenes Signal für zwei der Methinprotonen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu einem der Bromidolignden beobachtet.^[219] Die Einkristallstrukturanalyse des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7 untermauert diese Vermutung (s. Abbildung 5.14, rechts). Bei $\delta = 2.04, 1.38, 1.28$ und 1.14 ppm sind jeweils Dubletts (${}^{3}J_{H-H} = 6.7$ Hz) zu beobachten, die einem Integral von sechs Protonen entsprechen. Da diese Dubletts Kreuzsignale im H,H-COSY-NMR-Spektrum zu den Methinprotonen bei δ = 4.65 bzw. 3.28 ppm zeigen (s. Anhang A.1.1; Abbildung A.10), sind diese Resonanzen den Methylgruppen der Dipp-Substituenten zuzuordnen. Die exocyclischen Methylgruppen des β -Diketiminatoliganden ergeben isochrone Singuletts bei δ = 2.01 ppm.

Die Anzahl der im ¹H-NMR-Spektrum von 7 beobachteten Signale deutet auf eine Verbindung mit lokaler C_s -Symmetrie bzgl. des β -Diketiminatoliganden hin. Da ferner keine Resonanzen eines Silylhydrids oder einer exocyclischen Methylengruppe des β -Diketiminatoliganden detektiert, dafür aber zwei isochrone exocyclische Methylgruppen beobachtet werden, deutet dies auf eine mögliche (nickelvermittelte) [1,4]-Wasser-



Abbildung 5.13. ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, Dichlormethan-*d*₂) des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes **7**.

stoffwanderung während der Reaktion von **6** mit NiBr₂(dme) unter Bildung von **7** mit einer Silylenfunktion im Ligandrückgrat hin. Ein ähnliches Phänomen wurde bei der Umsetzung des Carbensilans **4** mit NiBr₂(dme) beobachtet. Die Hypothese einer nickelvermittelten [1,4]-Wasserstoffwanderung wurde hierbei mit DFT-Berechnungen untermauert.^[219] Eine vollständige Aufklärung des zur Silylenbildung führenden Mechanismus liegt allerdings noch nicht vor.^[219] Im ²⁹Si-NMR-Spektrum ist ein Singulett bei δ = -47.8 ppm zu beobachten. Im Vergleich zum β -Diketiminatosilylen **1** (δ = 88.4 ppm) ist dieses Signal zu deutlich höherem Feld verschoben. Ein ähnlicher, wenn auch weniger stark ausgeprägter Trend ist für den gemischten NHSi-NHC-Hybridligand im verwandten NiBr₂-Komplex **5** festzustellen, in dem das Silylen-Si-Zentrum bei δ = 8.3 ppm beobachtet wird.^[219] In **7** deutet die Verschiebung zu deutlich höherem Feld auf ein besonders elektronenreiches Si(II)-Zentrum hin.

Hochaufgelöste massenspektrometrische Untersuchung von 7

Im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum von 7 (s. Anhang, Abbildung A.23) wird neben dem Basissignal bei einem m/z-Verhältnis von 419.3416, welches dem Fragmention des β -Diketiminatoligandrückgrats entspricht ($[C_{29}H_{43}N_2]^+$, m/z = 419.3426 ber.) auch das Molekülion $[M-Br]^+$ bei m/z = 676.1863 beobachtet ($[C_{34}H_{45}BrN_3NiOSi]^+$, m/z = 676.1869 ber.).

Röntgenographische Charakterisierung von 7

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7 können durch Umkristallisieren in DCM erhalten werden. Der Nickelkomplex 7 kristallisiert in Form oranger Plättchen in der monoklinen Raumgruppe C2/c (s. Abbildung 5.14). In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben einem Molekül des Nickelkomplexes 7 vier (zum Teil fehlgeordnete) Moleküle co-kristallisiertes Dichlormethan. Das Nickelzentrum in 7 weist eine verzerrt quadratisch-planare Struktur auf, wobei einer der beiden Bromidoliganden eine Fehlordnung aufweist. Die Summe der Winkel um das Nickelzentrum beträgt 360°, wobei die Teilwinkel θ von 90° abweichen (θ (°): Si1-Ni1-N1 = 84.69(12), Si1-Ni1-Br1 = 82.04(4), N1-Ni1-Br2a = 98.3(3), N1-Ni1-Br2b = 97.5(2), Br1-Ni1-Br2a = 95.3(3), Br1-Ni1-Br2b = 95.9(2)). Die Geometrie des Si-Zentrums ist verzerrt-tetraedrisch, da alle Winkel θ vom Tetraederwinkel (α = ca. 109.5°) abweichen, wie es für N-Donorstabilisierte Si(II)-Spezies typisch ist. Die Ni-Br-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich (Ni1-Br1 = 2.3321(7) Å und Ni1-Br2a = 2.389(10) Å bzw. Ni1-Br2b = 2.446(9) Å), was auf einen stärkeren *trans*-Effekt^[247,248] der Silvleneinheit im Vergleich zur Pyridinfunktion hinweist. Ähnliches wurde auch im Fall des verwandten NiBr2-Komplex 5 mit gemischtem NHSi-NHC-Ligandrückgrat beobachtet, wobei die Ni-Br-Bindungen allerdings insgesamt länger waren (Ni1-Br1 = 2.3538(5) Å bzw. Ni1-Br2 = 2.4437(6) Å).^[219] Dies deutet daraufhin, dass das Ni-Zentrum in 7 im Vergleich zu 5 weniger elektronenreich ist. Die Ni1-Si1-Bindungslänge beträgt 2.1338(12) Å und ist kürzer als im verwandten NHSi-NHC-NiBr₂-Komplex 5 (Ni1-Si1 = 2.1553(8) Å). Die Si-N-Bindungslängen betragen Si1-N2 = 1.786(3) Å bzw. Si1-N2 = 1.798(3) Å und sind damit im Vergleich zum "freien" β -Diketiminatosilylen 1 länger $(Si1-N1 = 1.7344(11) \text{ Å bzw. Si1-N2} = 1.7353(11) \text{ Å})^{[160]}$, aber kürzer im Vergleich zum verwandten NHSi-NHC-NiBr₂-Komplex 5 (Si1-N1 = 1.804(2) Å bzw. Si1-N2 = 1.813(2)



Abbildung 5.14. Molekülstruktur des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes **7** im Kristall (monoklin, C2/c, R1 = 0.0631, wR2 = 0.1827, GooF = 1.054). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome sind nicht abgebildet (links). Die Wasserstoffatome H12 und H28, die rechts abgebildet sind, wurden in der Elektronendichtekarte lokalisiert und nach dem Reitermodell verfeinert. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni1-Si1 = 2.1338(12), Ni1-Br1 = 2.3321(7), Ni1-Br2a = 2.389(10), Ni1-Br2b = 2.446(9), Si1-N2 = 1.786(3), Si1-N2 = 1.798(3), Si1-Ni1-N1 = 84.69(12), Si1-Ni1-Br1 = 82.04(4), N1-Ni1-Br2a = 98.3(3), N1-Ni1-Br2b = 97.5(2), Br1-Ni1-Br2a = 95.3(3), Br1-Ni1-Br2b = 95.9(2). Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.1 entnommen werden.

Å)^[219] bzw. zum Siloxysilylen **2** (Si1-N1 = 1.833(1) Å bzw. Si1-N2 = 1.8162 Å)^[178]. Die Methinwasserstoffatome H12 und H28 wurden in der Elektronendichtekarte lokalisiert und nach dem Reitermodell verfeinert (*s*. Abbildung 5.14 rechts). Die H-Br-Abstände sind kurz (H12-Br1 = 2.723 Å bzw. H28-Br1 = 2.797Å). Dies deutet auf eine schwache Wechselwirkung der Methinwasserstoffatome H12 bzw. H28 und Br1 hin und untermauert die Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums von **7**.

Elektrochemische Untersuchung von 7

Die Redoxeigenschaften des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7 wurden in einem Cyclovoltammetrie (CV)-Experiment untersucht (s. Anhang, Abbildung A.136). Das Cyclovoltammogramm zeigt bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ausschließlich irreversible Redoxprozesse, sowohl für anodische als auch für kathodische Elektrodenprozesse. Dies deutet auf Veränderungen der Molekülstruktur oder elektrochemisch induzierte Nebenreaktionen im Zuge der Elektronentransfers hin. Für die präparative, chemische Reduktion des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7 könnten jedoch geeignete Liganden zur Stabilisierung reduzierter Nickelspezies beitragen.

Reduktion von 7 zu Nickel(0)-Komplexen

Vor diesem Hintergrund wurde in unserer Arbeitsgruppe die Herstellung niedervalenter Nickelspezies mit Silylen-Pyridin-Ligandrückgrat in Gegenwart weiterer, stabilisierender Liganden untersucht (*s.* Abbildung 5.15).^[249]

So gelangen die Isolierung und Charakterisierung der korrespondierenden Ni(0)-Komplexe durch die Reduktionen von 7 mit C8K in THF in Gegenwart von DMPE oder COD bzw. unter CO-Atmosphäre. In Gegenwart von DMPE bildete sich allerdings kein Silylen-Pyridin-Ni(0)-Komplex, sondern die Silyl-(η^2 -(Si-H))-Pyridin-(dmpe)-Ni(0)-Spezies 8.^[249,250] Die Natur der agostischen Si-H Bindung zum Nickelzentrum wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und NMR-spektroskopischer Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit im Einklang mit röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen bestimmt.^[250] Im Gegensatz dazu führte die Reduktion von 7 unter CO-Atmosphäre zu einem Gemisch aus Di- (9) und Tricarbonyl- (10) Ni(0)-Spezies mit Silylen-Pyridin-Ligandrückgrat. Ferner wurde gezeigt, dass es sich beim Dicarbonyl-Ni(0)-Komplex 9 um das kinetische Reaktionsprodukt handelt, welches sich durch erneute Reaktion mit einem Überschuss von CO irreversibel in das thermodynamische Produkt, den Silylen-Pyridin-Tricarbonyl-Ni(0)-Komplex 10 überführen lässt.Die Reduktion von 7 in Gegenwart von COD führte zum entsprechenden Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex 11. Die Nickel(0)-Spezies 8 - 11 wurden als kristalline Feststoffe isoliert und spektroskopisch sowie strukturell vollständig charakterisiert. Diese Untersuchungen zeigen insgesamt, dass der Silylen-Pyridin-Hybridligand in Gegenwart auxiliarer Liganden zur Stabilisierung niedervalenter Nickelspezies geeignet ist (s. Abbildung 5.15).^[249]

5.5 Diskussion der σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des Silylen-Pyridin-Hybridliganden in 7

Von den beschriebenen spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften des Nickelkomplexes 7 sowie seiner reduzierten Derivate 8 - 11 lassen sich die σ -Donor- und



Abbildung 5.15. Stabilisierung niedervalenter Nickelspezies mit Silylen-Pyridin-Ligandrückgrat in Gegenwart weiterer Liganden^[249]: Es gelangen die Isolierung und Charakterisierung der korrespondierenden Ni(0)-Komplexe durch die Reduktionen von **7** mit C₈K in THF in Gegenwart von DMPE oder COD bzw. unter CO-Atmosphäre. In Gegenwart von DMPE bildete sich allerdings kein Silylen-Pyridin-Ni(0)-Komplex, sondern die Silyl-(η^2 -(Si-H))-Pyridin-(dmpe)-Ni(0)-Spezies **8**.^[249]

 π -Akzeptoreigenschaften des Silylen-Pyridin-Hybridliganden in dieser Reihe von Komplexen ableiten, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

Besonders auffällig ist die im Vergleich zum nicht koordinierten ("freien") β -Diketiminatosilylen **1** (δ = 88.4 ppm)^[160] hochfeldverschobene Resonanz der Siliziumspezies in 7 (δ = -47.8 ppm). Tatsächlich liegt diese Resonanz im Bereich des Pyridinoxysilans **6** (δ = -52.0 ppm, *s*. o.). Allerdings ist für das Si(II)-Zentrum des verwandten NHSi-NHC-NiBr₂-Komplexes **5** (δ = 8.3 ppm)^[219] bzw. des Siloxysilylens **2** (δ = -7.9 bzw. -9.6 ppm)^[178] ein ähnlicher Trend hin zu höherem Feld im Vergleich zum NHSi **1** zu beobachten. Da weder NMR- noch IR-spektroskopisch eine Silyl-Wasserstoffspezies beobachtet wurde, ist davon auszugehen, dass es sich bei der Si-Spezies im Nickelkomplex **7** um eine sehr elektronenreiche Silylenspezies handeln muss.

Die Röntgenstrukturanalyse des Silylen-Pyridin-Ni(II)-Komplexes 7 zeigt ferner, dass die Si-N-Abstände in 7 (Si1-N1 = 1.786(3) Å bzw. Si1-N2 = 1.796(3) Å) im Vergleich

zum nicht koordinierten ("freien") β-Diketiminatosilylen **1** (Si1-N1 = 1.7344(11) Å bzw. Si1-N2 = 1.7353(11) Å)^[160] länger sind. Gleichzeitig ist die Si1-O1-Bindung in 7 mit 1.687(3) Å im Vergleich zu der Ni(0)-stabilisierten Hydroxysilylenspezies **12**^[251] (Si1-O1 = 1.768(3) Å) kürzer.

Die geschilderten Beobachtungen können durch die Auswirkungen der sog. negativen Hyperkonjugation im Silylen-Pyridin-Ligandrückgrat des Nickelkomplexes 7 erklärt werden (s. Abbildung 5.16 mittig).^[252] Diese führt dazu, dass Elektronendichte eines sauerstoffbasierten p_{π} -Orbital in ein benachbartes σ^* (Si-N)-Orbital "wandern" kann. Die durch die negative Hyperkonjugation hervorgerufene Besetzung des antibindenden σ^* (Si-N)-Orbitals spiegelt sich in den in 7 im Vergleich zum "freien" β -Diketiminatosilylen 1 längeren Si-N-Bindungen wider. Die negative Hyperkonjugation führt darüber hinaus formal zu einer Erhöhung der Bindungsordnung zwischen Silicium und Sauerstoff. Im Sinne des *valence bond* (VB)-Modells kann eine Si-O-Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter formuliert werden. Dieser spiegelt sich in der in 7 im Vergleich zur Ni(0)-stabilisierten Hydroxysilylenspezies **12** kürzeren Si-O-Bindung wider. Insgesamt führt die negative Hyperkonjugation also zu einer elektronenreichen Si(II)-Spezies, die auch die Verschiebung zu ungewöhnlich hohem Feld im ²⁹Si-NMR-Spektrum von 7 erklärt.

Mittels IR-Spektroskopie lassen sich anhand der Carbonyl-Streckschwingungen in NHSi-Übergangsmetallkomplexen die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der Silylenligandsysteme untersuchen.^[170,202,204,205,212,214,215,219,251] Durch die Reduktion von 7 unter CO-Atmosphäre wurde von C. Eberle der Tricarbonyl-Silylen-Pyridin-Nickel(0)-Komplex 10 hergestellt.^[249] Die IR-spektroskopische Untersuchung von 10 im Festkörper führt aufgrund lokaler Symmetrieerniedrigung zur Beobachtung von vier Banden im typischen Bereich von Carbonyl-Streckschwingungen: $\tilde{\nu}$ (C-O) = 2044 (s), 1970 (s), 1958 (vs), 1903 (m) cm⁻¹.^[249] Im Vergleich dazu zeigt der korrespondierende Dicarbonyl-Nickel(0)-Komplex mit dem NHSi-NHC-Ligandrückgrat Carbonyl-Streckschwingungen bei $\tilde{v}(C-O) = 1952$ und 1887 cm⁻¹.^[219] Ferner weist der [NHC \rightarrow Ni(CO)₃]-Komplex (NHC = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden) C-O-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}$ (C-O) = 2054, 1978 und 1971 cm⁻¹ auf.^[253] Der Vergleich zeigt, dass der Silylen-Pyridin-Hybridligand im Vergleich zum 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden zwar aufgrund der kleineren Wellenzahl bei höheren Frequenzen ($\tilde{\nu}$ (C-O) = 2054 vs. 2044 cm⁻¹) der etwas schlechtere π -Akzeptor ist, aber im Hinblick auf die kleinere Wellenzahl bei niedrigeren Frequenzen ($\tilde{\nu}$ (C-O) = 1971 vs. 1903 cm⁻¹) der deutlich bessere σ -Donor ist. Im Vergleich zum hybriden NHSi-NHC-Ligandsystem ist der Silylen-Pyridin-Hybridligand der analogen Überlegung zur Folge zwar als der schlechtere σ -Donor ($\tilde{\nu}$ (C-O) = 1903 vs. 1887 cm⁻¹),



Abbildung 5.16. Veranschaulichung der negativen Hyperkonjugation anhand der Grenzorbitale (mitte) sowie des VB Modells.

aber wesentlich bessere π -Akzeptor (\tilde{v} (C-O) = 2044 vs. 1952 cm⁻¹) einzustufen. Diese Schlussfolgerung steht ferner mit der in der Einkristallstrukturanalyse gemachten Beobachtung im Einklang, dass die Ni-Br-Abstände im Silylen-Pyridin-gestützten Nickelkomplex 7 mit Ni1-Br1 = 2.3327(7) Å bzw. Ni1-Br2 = 2.4159(7) Å kürzer als im verwandten NHSi-NHC-Nickelkomplex 5 (Ni1-Br1 = 2.3538(5) Å bzw. Ni1-Br2 = 2.4437(6) Å) sind.

Fazit

Mit der Darstellung des Nickel(II)-Komplexes 7 ist es gelungen, einen neuartigen Hybridliganden sowohl mit NHSi- als auch mit Pyridin- σ -Donorfunktion in die Übergangsmetallchemie einzuführen. Wie die vorangegangene Diskussion zeigt, muss die Einschätzung der σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften unter Berücksichtigung der spezifischen Bindungsverhältnisse in 7 erfolgen. Denn obwohl das Si(II)-Zentrum in 7 elektronenreicher als in 5 ist, ist der Silylen-Pyridin-Ligand im Vergleich zum Silylen-Carben-Ligand auf der Grundlage der IR-spektroskopischen sowie röntgenographischen Ergebnisse als der schwächere σ -Donor, aber als der wesentlich bessere π -Akzeptor einzustufen. Die Einführung der Pyridinoxy-Einheit in das Ligandgerüst beeinflusst demzufolge die σ -Donor-, vor allem aber die π -Akzeptoreigenschaften entscheidend. Im Rahmen der übergangsmetallvermittelten homogenen Katalyse können einzelne Elementarschritte wie die oxidative Addition oder die reduktive Eliminierung neben den stereoelektronischen Eigenschaften der Substrate auch durch die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der Liganden am Übergangsmetallzentrum beeinflusst werden. Im Vergleich zum NHSi-NHC- ist für den NHSi-Pyridin-Hybridliganden zu erwarten, dass aufgrund der geringeren σ -Donor-, aber besseren π -Akzeptoreigenschaften die oxidative Addition weniger begünstigt ist, die reduktive Eliminierung dahingegen erleichtert wird. Daher könnte eine Anwendung des NHSi-Pyridin-Hybridliganden vor allem für solche homogenkatalytischen Transformationen interessant sein, bei denen die reduktive Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wie im Fall der nickelkatalysierten, oxidativen Csp^2 - Csp^2 -Kreuzkupplung^[254], der Hydrocyanierung von Olefinen^[255] oder bei C-F-Bindungsknüpfungen in Flourinierungsreaktionen^[256–260].

Mit dem Silylen-Pyridin-Hybridligand steht insgesamt ein neuartiges Ligandsystem zur Verfügung, das eine neue Stellung im Spektrum von fein aufeinander abgestimmten σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften einnimmt.

5.6 Untersuchungen zur nickelkatalysierten Hydrierung eines Ketons, zur Stabilisierung von Nickelhydriden sowie zur Hydridübertragung auf CO₂

Im Kontext der von [NiFe]-H₂asen und -CODH bioinspirierten Katalyse stellte sich die Frage, ob der Silylen-Pyridin-Hybridligand für die nickelvermittelte Aktivierung von Diwasserstoff bzw. die Stabilsierung von Nickelhydriden geeignet ist. Hierbei standen die Aktivierung von Diwasserstoff am Ni(0)-Zentrum des Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplexes **11** und die Reaktion des Ni(II)-Komplexes **7** mit Li[Et₃BH] im Mittelpunkt. Darüber hinaus wurden Versuche zur nickelkatalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon sowie zur nickelvermittelten Hydridübertragung auf CO₂ in Gegenwart des Silylen-Pyridin-Hybridliganden durchgeführt.

Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen einordnen zu können, wird zunächst der aktuelle Forschungsstand der nickelkatalysierten Hydrierung von Ketonen erläutert und ein kurzer Überblick über Nickelformiatkomplexe gegeben.

5.6.1 Forschungsstand der nickelkatalysierten Hydrierung von Ketonen

Die übergangsmetallvermittelte (asymmetrische) Hydrierung von Ketonen^[261] nimmt in der Hydrierung von polaren Mehrfachbindungen mit Diwasserstoff oder im Rahmen der Transferhydrierung^[262] eine herausragende Stellung ein und ist Gegenstand wichtiger technischer Prozesse^[263–267] und der aktuellen Forschung^[268,269]. In der stereoselektiven homogenkatalytischen Hydrierung von Ketonen zu chiralen (sekundären) Alkoholen werden klassischerweise Edelmetalle wie Ruthenium^[261,268–272], Iridium oder Rhodium^[266,267,269] eingesetzt. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit dieser Edelmetalle ist das Interesse groß, homogene Katalysatoren auf der Basis von weniger teuren, häufiger vorkommenden Metallen der ersten Übergangsmetallreihe zu entwickeln.^[273] Insbesondere eisenvermittelte Transformationen sind dabei in den Fokus der Forschung gerückt.^[274-278] Im Bereich der asymmetrischen Hydrierung von Ketonen mit homogenen Eisenkatalysatoren unter der Verwendung von Diwasserstoff stellt die Arbeit von Casey und Guan das erste Beispiel dar^[279], dem weitere Meilensteine u. a. von Milstein und Mitarbeitern^[280,281] folgten.^[282] Im Vergleich zur Anzahl der Publikationen in der eisenkatalysierten asymmetrischen (Transfer-)Hydrierung von Ketonen sind die Beispiele für nickelvermittelte Transformation von Ketonen zu den korrespondierenden Alkoholen spärlich. Neben einigen Arbeiten zur homogenkatalytischen Transferhydrierung von Ketonen durch Nickelkomplexe^[283-288] gibt es nur drei Arbeiten zur Hydrierung von Ketonen unter Verwendung von Diwasserstoff und definierten Nickelkatalysatoren.^[289-291] Besonders erwähnt sei die Arbeit von Hamada und Mitarbeitern, die bis heute den Maßstab setzt: Unter Verwendung von 5 Mol-% eines chiralen Liganden und Nickelacetat als Katalysatorsystem wurden bei einem H2-Druck von 100 atm in der asymmetrischen Hydrierung von α -Amino- β -Ketoestern gute bis sehr gute Ausbeuten von 79 - 98% und Diastereomerenverhältnisse von 99 : 1 sowie gute Enantiomerenüberschüsse von bis zu 92% durch kinetische Auflösung erzielt (s. Abbildung 5.17).^[291]



Abbildung 5.17. Die nickelvermittelte asymmetrische Hydrierung von α -Amino- β -Ketoestern nach Hamada et al..^[291]

5.6.2 Forschungsstand auf dem Gebiet der Nickelformiatkomplexe

Nickelformiatkomplexe sind gut untersuchte, intermediär auftretende Spezies in der homogenen (elektro-)katalytischen und stöchiometrischen Reduktion von CO_2 bzw. in der Freisetzung von H_2 aus Ameisensäure. Für die Stabilisierung von Nickelformiaten wurden in der Vergangenheit neben Phosphinliganden vor allem PEP-Diphosphinpinzettenliganden (E = B^[292], C^[293–296], N^[294,297–300], O^[301] und Si^[294]) verwendet. In neueren Arbeiten wurde auch über 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradekan (cyclam)-stabilisierte Nickelformiate berichtet.^{[302][303]}

Nickelformiate sind einerseits über die Reaktion von Nickelhydroxidokomplexen mit $CO^{[133,298]}$, andererseits vor allem aber über die Insertion von CO_2 in die Metall-Hydrid-Bindung zugänglich (*s.* Abbildung 5.18).^[292–300,304–306]

Formiatoliganden treten dabei am häufigsten in der Form von terminal κ -O gebundenen Liganden auf.^[292,294–296,298–300,307] Bisher nur mit einem Beispiel vertreten ist der Koordinationsmodus des terminal κ -C koordinierten Formiatliganden, wie er auch im aktiven Zentrum der CODH vermutet wird (s. Abbildung 5.18).^[77,298] In den einzigen beiden Beispielen für heterobimetallische Ni-M' (M' = Fe, Ru) Systeme mit Formiatligand sind verbrückende (Ni-Fe)^[133] oder Ni-terminale (Ni-Ru)^[308] Koordinationsmodi bekannt.



Abbildung 5.18. Bildung von Übergangsmetall-Formiatkomplexen durch Insertion von CO_x in eine Metall-Hydridbindung. Die Formiatoliganden können dabei entweder κ -O (am häufigsten) oder κ -C koordiniert sein.

5.6.3 Versuche zur nickelkatalysierten Hydrierung eines Ketons

Zunächst wurde die Eignung des Silylen-Pyridin-Hybridligandsystems in der nickelvermittelten Hydrierung von Ketonen untersucht. In einem Autoklav wurde 4-Methoxy-Acetophenon als prochirales Keton in perdeuteriertem Toluol bei 70 °C und 40 bar Wasserstoffdruck für 18 Stunden mit

- a) 2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex 11,
- b) 2 mol% Ni(cod)₂ und 2.2 mol% Pyridinoxysilan 6 sowie
- c) ohne weitere Komponente (Kontrollreaktion)

zur Reaktion gebracht (s. Abbildung 5.19). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mittels GC, GC-MS sowie ¹H-NMR-Spektroskopie qualitativ und quantitativ untersucht. Die jeweiligen ¹H-NMR-Spektren (Abbildungen A.12 - A.14), Gaschromatogramme (Abbildungen A.24 - A.26) und GC-MS-Daten (Abbildungen A.27 u. A.28) sind im Anhang A.1.1 aufgeführt.

In der Kontrollreaktion wurde erwartungsgemäß keine Umsetzung beobachtet. In der Reaktion unter Verwendung von 2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex 11



Abbildung 5.19. Versuche zur Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon mit 2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11** bzw. 2 mol% Ni(cod)₂ und 2.2 mol% Pyridinoxysilan **6**.

wurde mittels GC-MS und ¹H-NMR-Spektroskopie die Bildung des racemischen 1-(4-Methoxyphenyl)ethanols beobachtet. Die Quantifizierung mittels GC und ¹H-NMR-Spektroskopie ergab bei einer Umsetzung des 4-Methoxy-Acetophenons von 31 % und einer Selektivität von 6 % eine Ausbeute von racemischem 1-(4-Methoxy-phenyl)ethanol von 2 %. Die Verwendung von 2 mol% Ni(cod)₂ sowie 2.2 mol% Pyridinoxysilan **6** führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu einer Umsetzung des 4-Methoxy-Acetophenons von 52% bei einer Selektivität von 35% zu einer Ausbeute von racemischem 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol von 18%. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich das Silylen-Pyridin-Hybridligandsystem unter den gewählten Reaktionsbedingungen und angesichts der geringen Aktivität und nicht vorhandener (Stereo-)Selektivität im Gegensatz zu bekannten Katalysatorsystemen auf der Basis von Eisen-^[282,309,310], Cobalt-^[273] und Nickelkomplexen^[273] zur (enantioselektiven) Hydrierung von Ketonen^[269] nicht eignet.

5.6.4 Versuche zur H₂-Aktivierung, Stabilisierung von Nickelhydriden und Untersuchung der Hydridübertragung auf CO₂

Neben der H₂-Aktivierung durch **11** wurde der synthetische Zugang zu Nickelhydriden ausgehend von **7** und Li[Et₃BH] sowie die Hydridübertragung von *in situ* erzeugten Nickelhydridspezies auf CO₂ untersucht. Das Reaktionsgeschehen wurde jeweils ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (*s.* Anhang A.1.1, Abbildungen A.15 - A.18).

Für die oben geschilderte Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon ist die oxidative Addition von Diwasserstoff an das Ni(0)-Zentrum von **11** ein entscheidender Elementarschritt. Deshalb wurde die Aktivierung von H_2 durch **11** in einer separaten Reaktion untersucht (*s*. Abbildung 5.20 sowie Experimenteller Teil und Anhang A.1.1, Abbildung A.15).



Abbildung 5.20. H₂-Aktivierung durch den Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11** in Benzol-*d*₆ bei RT.

Im *in situ* ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion wird ein Signal bei -15.3 ppm beobachtet, wie es für diamagnetische Übergangsmetallhydride typisch ist.^[311–315] Die in der Literatur berichteten chemischen Verschiebungen für Nickelkomplexe mit terminalen oder verbrückenden Hydridoliganden liegen im Bereich von δ (Ni-¹H) = -3 bis -38 ppm.^[313] Außerdem wurde die Bildung von protoniertem ("freiem") β -Diketiminatoligand und Cyclooctan als Zersetzungsprodukte beobachtet. Cyclooctan konnte darüber hinaus mittels GC-MS nachgewiesen werden (*s*. Anhang A.1.1, Abbildung A.29).

Die Reaktionen des Nickel(II)-Komplexes 7 mit einem oder zwei Moläquivalenten Li[Et₃BH] in THF- d_8 oder Toluol- d_8 führten bei -80 °C zu einem komplexen Reaktionsgeschehen. Die ¹H-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung lieferte jeweils Hinweise auf mehrere diamagnetische Nickelhydridspezies: Einerseits deutete eine breite Resonanz bei δ = -1 bis -3 ppm auf eine diamagnetische Nickelborhydridspezies hin.^[295,313] Andererseits wurden, ähnlich wie im Fall der H₂-Aktivierung durch den Nickel(0)-Komplex **11**, Signale bei hohem Feld bei δ = -15.3 bzw. -28.6 ppm beobachtet, die auf diamagnetische Übergangsmetallhydride hinweisen^[311–315] und im Bereich von Nickelhydridspezies liegen^[313] (*s.* oben).

Wird nach der Zugabe von Li[Et₃BH] die inerte Gasatmosphäre gegen CO₂ ausgetauscht, so ist in THF- d_8 ein neues Singulett bei δ = 8.2 ppm zu beobachten (*s.* Experimenteller Teil und Anhang A.1.1, Abbildung A.19), wie es für nickelkomplexiertes Formiat charakteristisch ist (*s.* Abbildung 5.21).^[299,316,317]



Abbildung 5.21. Zugang zu einer Nickelhydridspezies mit anschließender Insertion von CO₂ unter Bildung einer Nickelformiatspezies.

5.6.5 Fazit

Die Isolierung eines Reaktionsproduktes gelang bei keiner der beschriebenen Reaktionen, weshalb eine Aussage über die konkrete Natur der beobachteten Nickelhydridbzw. Nickelformiatspezies allein auf der Grundlage der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten nicht möglich ist.

Die Untersuchungen zeigen, dass der Silylen-Pyridin-Hybridligand für die nickelkatalysierte Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon nicht geeignet ist. Mittels ¹H-NMR-spektroskopischer Reaktionsverfolgung konnte allerdings qualitativ die Aktivierung von H₂ am Ni(0)-Zentrum von **11** unter Bildung einer Nickelhydridspezies in einer separaten Reaktion beobachtet werden. Diese Hydridspezies ist auch durch die Reaktion von 7 mit einem oder zwei Moläquivalenten Li[Et₃BH] zugänglich. Außerdem konnte qualitativ die Hydridübertragung auf CO₂ unter Bildung einer Nickelformiatspezies gezeigt werden.

Insgesamt deuten dieses Ergebnisse daraufhin, dass sich der Silylen-Pyridin-Hybridligand nur bedingt für die ausgewählten Reaktionen im Kontext der von [NiFe]-H₂asen und CODH bioinspirierten Katalyse eignet.

Teil III

Untersuchungen zur elektronischen Struktur von paramagnetischen heterobimetallischen [NiFe]-Komplexen mit redoxaktivem Nickelzentrum
6 Untersuchungen zur elektronischen Struktur von paramagnetischen heterobimetallischen [NiFe]-Komplexen mit redoxaktivem Nickelzentrum

In diesem Kapitel wird eine Reihe neuartiger [NiFe]-Komplexe beschrieben. Als Bausteine für die modulare Synthese der heterobimetallischen Verbindungen **14** - **17** wurden der *cis*-Dithiolatonickelkomplex **13**, [Ni(pda-bme)] (pda-bme = N,N'-diethyl-3,7diazanonan-1,9-dithiolat), und geeignete β -Diketiminatoeisenkomplexe verwendet. Die Aufklärung der elektronischen Strukturen dieser paramagnetischen [Ni(μ -SR)₂Fe]-Komplexe erfolgte mittels einer Kombination aus ¹H-pNMR-, EPR- und ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie, SQUID Experimenten und DFT-Berechnungen. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Untersuchung des paramagnetischen Verhaltens, potentieller Metall-Metall-Wechselwirkungen sowie der Redoxeigenschaften.

6.1 Einleitung

Das Interesse an heterobimetallischen Übergangsmetallkomplexen liegt besonders in der Erforschung neuartiger Reaktivitätsmuster im Rahmen der Aktivierung kleiner Moleküle und katalytischer Transformationen begründet.^[318–321] Im Allgemeinen umfassen heterobimetallische Übergangsmetallkomplexe ligandverbrückte oder distale Bindungsmuster zweier Metallzentren sowie Spezies mit Metall-Metall-Bindungen.^[322–327] Hierbei wird jeweils die Art sowie die Stärke der Wechselwirkung beider Metallzentren durch den Bindungsmodus bestimmt, der einen großen Einfluss auf optische, magnetische und Redoxeigenschaften hat.^[327] Die Wechselwirkung zweier oder mehrerer Metallzentren in Koordinationsverbindungen, die von schwachen elektronischen Wechselwirkungen bis hin zu kovalenten Einfach- und Mehrfachbindungen reichen kann, ist bereits seit einigen Jahrzehnten Gegenstand einschlägiger Forschung.^[327] Bis heute ist das Verständnis von Metall-Metall-Wechselwirkungen eine grundlegende Fragestellung im Bereich der Koordinationschemie, aber auch in der Katalyseforschung, insbesondere im Hinblick auf Mehrelektronenprozesse bei der Aktivierung kleiner Moleküle wie H₂ und CO₂.^[25,31,53,54,77,321,327]

Metall-Metall-Wechselwirkungen wurden auch in molekularen Metallclustern mit mehr als zwei Metallzentren untersucht; das Hauptaugenmerk lag allerdings auf zweikernigen Verbindungen.^[327] Definierte heterobimetallische, molekulare Verbindungen, die nennenswerte Metall-Metall-Wechselwirkungen aufweisen, wurden vor allem als Modellverbindungen für die Wechselwirkung zwischen Metall und Trägermaterial in der heterogenen Katalyse untersucht. In diesem Zusammenhang ist das Konzept der "*earlylate"*, d.h. der heterobimetallischen Komplexe aus frühen und späten Übergangsmetallen



Abbildung 6.1. Heterobimetallische aktive Zentren der [NiFe]-H₂ase (Ni_a-C Zustand, links)^[53] und das C-Cluster der CODH (C_{red1} Zustand, rechts)^[77].

das bekannteste.^[322,323,327–329] Im Gegensatz dazu ist die Kombination ähnlicher Übergangsmetalle in heterodinuklearen Komplexen noch vergleichsweise wenig verstanden. Darüber hinaus haben Metall-Metall-Wechselwirkungen eine große Bedeutung in den Bereichen der bioanorganischen Chemie und der Modellierung von Metalloenzymen für das Verständnis von Reaktivität und Reaktionsmechanismen erlangt.^[327,330] Vor diesem Hintergrund fanden insbesondere heterobimetallische [NiFe]-Komplexe als molekulare Modellverbindungen für Nickel und Eisen enthaltende H₂asen^[53,54] (*s.* Abbildung 6.1, links) und CODH^[77] (*s.* Abbildung 6.1, rechts) viel Beachtung.

Anhand mehrerer Beispiele wurde demonstriert, dass sich β -Diketiminatoliganden^[331–335] für die Stabilisierung niedervalenter Hauptgruppenelemente^[160,178,336–338] und Übergangsmetalle^[334,339,340] eignen. Darüber hinaus wurden β -Diketiminatoübergangsmetallkomplexe erfolgreich in der Aktivierung kleiner Moleküle eingesetzt^[341] wie zur Aktivierung von H₂^[342,343], N₂^[344–352], P₄^[353–357], O₂^[341,358,359] oder S₈^[360,361]. Ferner wurden β -Diketiminatoübergangsmetallkomplexe als Bausteine in der modularen Synthese von heterobimetallischen Komplexen verwendet, vor allem vor dem Hintergrund der Chalkogen-Aktivierung.^[341,362]

Besonders interessant sind hierbei heterobimetallische β -Diketiminatokomplexe mit verbrückenden Bis(µ-oxido)-Liganden und verschiedenen Kombinationen von Übergangsmetallen: einerseits gibt es eine Reihe von Verbindungen, die auf β -Diketiminatonickelvorläuferverbindungen aufbauen,^[341,363] die mit Fe-^[132], Co-^[364], Cu-^[365] oder Zn-Bausteinen^[366,367] kombiniert wurden. Andererseits sind heterodinukleare $Bis(\mu$ -oxido)-Komplexe von β -Diketiminatokupfer- in Verbindung mit Nickel- und Palladiumbausteinen bekannt.^[368] Erst kürzlich wurde von der Gruppe um Patrick Holland über heterobimetallische, β -diketiminatoligandgestützte Bis(μ -oxido)-Komplexe von Co und Fe berichtet, die strukturell charakterisiert werden konnten.^[369] Im Hinblick auf die Stabilisierung des "Subsulfidanions", S_2^{3-} wurden von Drieß et al. auf β -Diketiminatonickelvorläuferkomplexen basierende, heterobimetallische Systeme mit Pt-[370] und Fe-Zentren^[371] untersucht. Bei den aufgeführten Beispielen fällt auf, dass heterobimetallische Komplexe, die auf β -Diketiminatoeisenbausteinen basieren, vergleichsweise selten sind. Neben den genannten $[Ni(\mu-O)_2Fe]^{[132]}$ - und $[Co(\mu-O)_2Fe]^{[369]}$ -Komplexen sind nach aktuellem Stand der Forschung keine anderen heterobimetallischen Komplexe mit β -Diketiminatoeisenbausteinen bekannt.

Die vorliegende Arbeit handelt von einer Reihe neuartiger heterobimetallischer, dithiolatverbrückter [NiFe]-Komplexe, die über einen $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Kern verfügen. Der synthetische Zugang zu diesen heterodinuklearen Verbindungen erfolgte über eine einfache modulare Herangehensweise, die sich schon in vorhergehenden Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe als effizient und nützlich erwiesen hatte.^[370–372] Der *cis*-Dithiolatonickelkomplex [Ni(pda-bme)]^[373] **13** wurde als Metalloligand für einfach zugängliche β -diketiminatoligandgestützte Fe(I)- und Fe(II)-Bausteine verwendet. Die Arbeitshypothese hierbei war, durch die Kombination einer redoxaktiven Fe(I)-Vorläuferverbindung mit einem *"nicht-unschuldigen"* Ni(II)-Baustein, die Redoxaktivität der heterobimetallischen Zielverbindung von der verbrückenden, chalkogenbasierten Ligandeinheit, wie es in den stabilisierten *"Subsulfid"*-Komplexen [NiS₂Pt]^[370,371] und [NiS₂Fe]^[371] der Fall ist, auf die Metallzentren zu lenken. Die heterodinuklearen [NiFe]-Komplexe wurden in moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten synthetisiert, isoliert und eingehend durch experimentelle sowie theoretische Methoden untersucht. Hierbei standen besonders die Aufklärung der elektronischen Strukturen im Mittelpunkt, wobei die paramagnetischen Eigenschaften und potentielle Metall-Metall-Wechselwirkungen von besonderem Interesse waren.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

6.2.1 Synthese

Der Eisenkomplex [Fe(I)(Dipp Nacnac)(C_7H_8)]^[345,354,357] (Dipp Nacnac = CH[CHN(2,6-iPr₂- C_6H_3)]₂) und der *cis*-Dithiolatonickelkomplex [Ni(pda-bme)] **13** wurden als Bausteine für die modulare Synthese des neuartigen heterobimetallischen [Ni(μ -SR)₂Fe]-Komplexes **14** verwendet, der in 81 % Ausbeute in Form von dunkelroten Kristallen isoliert wurde (*s*. Abbildung 6.2 und Experimenteller Teil). Die Redoxeigenschaften von **14** wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) und UV-vis-NIR-Spektroelektrochemie (SEC) untersucht. Bei einem Potential von $E_{1/2} = -1.3$ V (vs. $Cp_2Fe^{0/+1}$) wurde ein reversibler Redoxprozess beobachtet (*s*. u. und Anhang A.3.2).

Die chemische Oxidation von **14** mit $[Cp_2Fe][BArF]$ führte zur kationischen Spezies **14**^{+[BArF]} (BArF = Tetrakis-1,3-bis(trifluoromethyl)phenylborat) in 51 % isolierter Ausbeute (*s.* Abbildung 6.2 und Experimenteller Teil). Die Oxidation von **14** mit Iod führte zum ladungsneutralen Iodidoderivat **15** (75 % isolierte Ausbeute, *s.* Abbildung 6.2 und Experimenteller Teil). Der verwandte Chloridokomplex **16** wurde anhand einer modularen Synthesestrategie in 71 % Ausbeute erhalten. Hierfür wurde der Fe(II)-Komplex [Fe(II)(Dipp Nacnac)Cl₂Li(thf)_x] als Startmaterial eingesetzt, der mit einem von Holland et al. veröffentlichten Fe(II)-Komplex [^{374,375]} verwandt ist (*s.* Abbildung 6.2 und Experimenteller Teil).

Da die direkte Substitution der Halidoliganden in **15** und **16** gegen Hydridoliganden nicht gelang, wurde ein modularer Ansatz unter Verwendung des dimeren Vorläuferkomplexes [Fe(II)(Dep Nacnac)(μ -H)]₂[376,377] (Dep Nacnac = CH[CMeN(2,6-Et₂C₆H₃)]₂), einer Variante eines von Holland et al. veröffentlichten Bis(μ -hydrido)-Komplexes[378], verfolgt. Entgegen der Erwartung führte diese Reaktion jedoch nicht zum gewünschten [NiFe]-Hydridokomplex. Stattdessen führte die Reaktion von [Fe(II)(Dep Nacnac)(μ -H)]₂ und [Ni(pda-bme)] überraschend zu einer weiteren ladungsneutralen [Ni(μ -SR)₂Fe]-Spezies **17**, die keinen Hydridoliganden besitzt (53 % isolierte Ausbeute, Abbildung 6.2). Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von **17** führt, konnte bisher nicht aufgeklärt werden. In einer Substitutionsreaktion des verwandten Dieisendihydridokomplexes [Fe(II)(Dipp Nacnac)(μ -H)]₂ (Dipp Nacnac = CH[CMeN(2,6-iPr₂C₆H₃)]₂) mit Benzo[c]cinnolin, die von Holland et al. untersucht wurde, konnte die reduktive Eliminierung von H_2 und die darauf folgende Einelektronenreduktion von Benzo[*c*]cinnolin als Substrat und auxiliarem Ligand beobachtet werden.^[378] In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch in einem Kontrollexperiment in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen keine Bildung von H_2 beobachtet. Daher muss bei der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktion ein anderer, unbekannter Reaktionspfad befolgt werden.



Abbildung 6.2. Ein einfacher modularer synthetischer Zugang zu den heterobimetallischen $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Komplexen **14-17**.

6.2.2 Molekülstrukturen der Verbindungen 14-17

Von den Komplexen 14 und 17 sowie den Halidoderivaten 15 und 16 wurden für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle erhalten. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 6.3 abgebildet; ausgewählte Abstände sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.



Abbildung 6.3. Molekülstrukturen von **14** - **17**. Die thermischen Ellipsoide der Atome der [Ni(μ-SR)₂Fe]-Kerne entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %; H-Atome und Lösungsmittelmoleküle sind für eine übersichtlichere Darstellung nicht abgebildet.

Verbindung 14 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, wobei die asymmetrische Einheit zwei voneinander unabhängige Moleküle enthält. Da beide Moleküle ähnliche Strukturparameter innerhalb des experimentellen Fehlers aufweisen, werden hier nur die strukturellen Daten eines Moleküls diskutiert (die vollständigen Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.2 entnommen werden): Beide Metallzentren der Verbindung 14 weisen, wie den Bindungswinkeln der Metall-Ligand-Bindungen entnommen werden kann (vgl. Anhang A.2.2), eine pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie auf. Die verbrückenden Thiolat-S-Atome und die Metallzentren spannen eine rhombische Ebene auf, was zu einem vergleichsweise großen Abstand zwischen den Schwefelatomen führt (S1-S2) = 3.8 Å). Dahingegen ist der Ni1-Fe1-Abstand mit 2.5834(8) Å relativ kurz. Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass zwischen den S-Atomen keine Bindung vorliegt, wie es in verwandten Komplexen der Fall ist, in denen der S-S-Abstand = 2.742(2) Å gemäß spektroskopischer Befunde und Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Berechnungen einer S_2^{3-} Subsulfidoeinheit entspricht.^[370,371] Im Gegensatz dazu legt der kurze Ni-Fe-Abstand in Komplex 14 eine kovalente Wechselwirkung der beiden Metallzentren nahe.

Die für die Einkristallröntgendiffraktometrie verwendeten Kristalle von 17 sind trotz

	14	17	15	16
d(Ni1-Fe1)	2.5834(8)	2.6	3.062	3.160
ḋ(S1…S2)	3.803	3.8	2.858	2.866
d(Ni1-S1)	2.2544(11)	2.2	2.1573(16)	2.1817(10)
d(Ni1-S2)	2.2296(11)	2.2	2.1781(17)	2.1546(11)
d(Fe1-S1)	2.3692(11)	2.3	2.7211(18)	2.4277(11)
d(Fe1-S2)	2.3673(10)	2.3	2.4608(17)	3.134
$d(Fe1-X1)^{[a]}$	<u> </u>		2.7014(10)	2.3165(9)

Tabelle 6.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) der Komplexe 14-17.

[a] $X1 = I^{-}$ für **15** und $X1 = CI^{-}$ für **16**.

wiederholter Kristallisationversuche aus verschiedenen Ansätzen nur von minderer Qualität ($R_{int} = 0.1372$, R1 = 0.0814, wR2 = 0.2265) und werden daher nicht im Detail diskutiert. Dennoch soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die strukturellen Parameter von **17** in der selben Größenordnung wie von **14** liegen. Außerdem weisen beide Metallionen ebenfalls verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrien auf, wobei die Thiolat-S-Atome sowie die Metallzentren auch eine rhombische Ebene aufspannen (s. Abbildung 6.3). In Verbindung **17** beträgt der Ni1-Fe1-Abstand ca. 2.6 Å.

Im Gegensatz dazu können für die Komplexe 15 und 16, die ladungsneutrale, einfach oxidierte Derivate von 14 darstellen, andere Molekülgeometrien beobachtet werden: Das Iodidoderivat 15 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei zwei cokristallisierte Diethylethermoleküle in der asymmetrischen Einheit beobachtet werden, von denen eines an einem Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Das Nickelion besitzt eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, wohingegen das Eisenzentrum eine pseudo quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung aufweist (s. Abbildung 6.3). Die Abweichung von einer idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie wird durch den Verzwillungswinkel $\tau = 2.6^{[379]}$ für die N₂S₂-Ligandensphäre des Nickelzentrums veranschaulicht. Die Verzerrung in der quadratisch-pyramidalen Geometrie der Ligandenumgebung am Eisenzentrum wird dadurch deutlich, dass das Eisenion aus der Ebene, die von den N- und S-Atomen aufgespannt wird, heraus ragt. Die beiden Metallzentren sowie die verbrückenden Thiolat-S-Atome bilden zusammen eine schmetterlingsähnliche Struktur, wobei die Abstände der S-Atome (S1 \cdots S2 = 2.9 Å) und der Metallzentren (Ni1-Fe1 = 3.1 Å) daraufhin deuten, dass jeweils keine Bindungen vorliegen.

Das Chloridoderivat **16** (*s.* Abbildung 6.3) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und weist ähnliche metrische Daten wie die Iodidovariante **15** auf. Jedoch deutet der im Vergleich zu **15** in Komplex **16** größere Abstand zwischen dem Eisenzentrum und einem der Thiolato-S-Atome (Fe1-S1 = 2.7211(18) Å und Fe1-S2 = 2.4608(17) Å in **15** bzw. Fe1-S1 = 2.4277(11) Å und Fe1···S2 = 3.134 Å in **16**) eher auf eine pseudo-tetraedrische Koordinationsgeometrie des Eisenzentrums und auf nur ein verbrückendes Thiolato-S-Atom hin. Die DFT-Berechnungen lassen allerdings vermuten, dass diese experimentelle Beobachtung auf Packungseffekte im Kristallgitter zurückzuführen ist (*s.* u.).

	[LNi(µ-SR) ₂ FeCpCl]*	Ni-A [#]	Ni-B [#]	Ni-C/R [#]
d(Ni…Fe)	2.9810(6) - 3.0957(5)	2.8	2.7	2.6
$d(S \cdots S)$	\$			
d(Fe-S1)	2.4791(8) - 2.5106(8)			
d(Fe-S2)	2.4494(7) - 2.4712(5)			
d(Fe-Cl)	2.3149(9) - 2.3497(9)			—

Tabelle 6.2. Ausgewählte Abstände (Å) des [NiFe]-H₂ase-Cofaktors und verwandter synthetischer, heterobimetallischer [Ni(μ -SR)₂Fe]-Komplexe.^[53,380]

Werden diese Beobachtungen für **14-17** in den Kontext von experimentellen Befunden zu relevanten zweikernigen, heterobimetallischen [NiFe]-Systemen gestellt, können folgende Parallelen gezogen werden:

Wie durch Röntgendiffraktometrie an Proteinkristallen gezeigt werden konnte, beträgt der Ni-Fe-Abstand in [NiFe]-H₂asen im reduzierten Ni-C/R Zustand 2.6 Å, wobei der $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Kern eine schmetterlingsähnliche Struktur aufweist. Die experimentell beobachteten Ni-Fe-Abstände in den Komplexen 14 und 17 (2.58 bzw. ca. 2.6 Å) sind somit dem Ni-Fe-Abstand im reduzierten Ni-C/R Zustand von [NiFe]-H2asen sehr ähnlich (vgl. Tabelle 6.2).^[53] Für [NiFe]-H₂asen wird diskutiert, ob der kurze Metall-Metall-Abstand auf eine bindende Wechselwirkung zwischen beiden Metallzentren hinweist und damit für die katalytische Aktivität dieser Enzyme von Bedeutung ist.^[53,54] Dies geht mit der Tatsache einher, dass die Protonierung von Metall-Metall-Bindungen in der metallorganischen Chemie ein gängiger synthetischer Zugang zu verbrückten oder terminalen Hydridospezies ist.^[54] Daher stellen 14 und 17 vielversprechende Startmaterialien dar. Davon abgesehen, verfügen die Halidokomplexe 15 und 16 über Ni-Fe-Abstände und eine schmetterlingsähnliche [Ni(µ-SR)₂Fe]-Kernstruktur, wie sie auch in den Ni-A und Ni-B Zuständen der [NiFe]-H₂asen und (bi-)funktionalen molekularen Modellverbindungen der [NiFe]-H₂ase beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.3 und Tabelle 6.2).^[53,54] Darüber hinaus sind die strukturellen Parameter für eine Reihe verwandter $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Komplexe mit Chloridosubstituent am Eisenzentrum in der gleichen Größenordnung wie von Verbindung 16 (vgl. Abbildung 6.3 und Tabelle 6.2).^[380]

6.2.3 Paramagnetische ¹H-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen kann einerseits zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität in Lösung nach Evans verwendet werden.^[381,382] Andererseits kann die NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen mit Unterstützung durch DFT-Berechnungen wertvolle Einblicke in die Verteilung von Spindichten geben und dadurch die Aufklärung von elektronischen Strukturen ergänzen.^[383–389]

In den ¹H-NMR-Spektren der [NiFe]-Komplexe **14-17** sind breite Resonanzsignale mit großen chemischen Verschiebungen zu beobachten, die auf paramagnetische Eigenschaften der Verbindungen zurückzuführen sind (*s.* Anhang A.1.2, Abbildungen

^{*[}LNi(μ -SR)₂FeCpCl] mit L = H₂xch ($\alpha\alpha$ -Bis(trans-2-mercapto-1-thiacyclohexyl)-o-xylen), H₂pdtch (1,3-Bis(trans-2-mercapto-1-thiacyclo-hexyl)propan), H₂pdtdm (1,9-Dimercapto-3,7-dithia-2,2,8,8-tetramethylnonan) und H₂xbsms ($\alpha\alpha$ -Bis(4-mercapto-3,3-methyl-2-thiabutyl)-o-xylen)^[380] §Keine Daten verfügbar. [#]Die Werte entsprechen mehreren Kristallstrukturen verschiedener [NiFe]-H₂asen, wie sie von Lubitz et al. zusammengefasst worden sind.^[53]

A.30 - A.35). Dies wurde durch Suszeptibilitätsmessungen in Lösung und im Festkörper bestätigt (s. u.). Für Verbindung **14** wurde mit einer Suszeptibilitätsmessung nach Evans^[381,382] ein effektives magnetisches Moment von $\vec{\mu}_{eff} = 3.8 \,\mu_B$ in Benzol- d_6 bei T = 293 K ermittelt. Dieser Wert ist etwas größer als der für einen S = 3/2 Grundzustand zu erwartende *spin-only*-Betrag ($\mu_{s.-o.} = g\sqrt{S(S+1)} = 3.46 \,\mu_B$), wie er für miteinander stark antiferromagnetisch gekoppelte Fe(II)- ($s_1 = 2$) und Ni(I)-Zentren ($s_2 = 1/2$) zu erwarten wäre. Das Evans-Experiment mit dem verwandten Komplex **17** ergab ein effektives magnetisches Moment von $\vec{\mu}_{eff} = 4.2 \,\mu_B$ in Benzol- d_6 bei 293 K, was ebenfalls auf drei ungepaarte Elektronen hindeutet. Die Suszeptibilitätsmessungen der chemischoxidierten Derivate von **14**, **14**^{+[BArF]} und **15** ergaben in THF- d_8 -Lösung $\vec{\mu}_{eff} = 4.4 \,\mu_B$ (**14**^{+[BArF]}) bzw. $\vec{\mu}_{eff} = 3.8 \,\mu_B$ (**15**). Für den Chloridokomplex **16** wurde ein effektives magnetisches Moment von $\vec{\mu}_{eff} = 4.5 \,\mu_B$ in THF- d_8 -Lösung bei Raumtemperatur gemessen. Diese Beobachtungen entsprechen jeweils vier ungepaarten Elektronen in den Verbindungen **14**^{+[BArF]}, **15** und **16**.

Die Interpretation der ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **14-17** erfolgte mittels einer Kombination aus experimentellen und theoretischen (DFT) Methoden[†] und erlaubte so die Zuordnung von ausgewählten Resonanzen (*s.* Tabelle 6.3 und Anhang A.4.1, Tabelle A.44). Hierdurch konnten Informationen über die Verteilung der Spindichte und der elektronischen Struktur (*s.* u.) erhalten werden.

In der paramagnetischen NMR-(pNMR)-Spektroskopie setzt sich die beobachtete chemische Verschiebung aus (temperaturunabhängigen) diamagnetischen Beiträgen ("*Orbitalverschiebung*") und paramagnetischen Beiträgen ("*Hyperfeinverschiebung*") zusammen. In einer vereinfachten Beschreibung (für Details siehe Literatur^[383–389]) setzt sich der paramagnetische Beitrag aus a) skalaren Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Kernspin ("*Fermi-Kontaktverschiebung*"^[390]) und b) Beiträgen der sog. "*Pseudo-Kontaktverschiebung*" zusammen. Die "*Pseudo-Kontaktverschiebung*" resultiert aus geometrieabhängiger, magnetischer Anisotropie^[391] und aus der Nullfeldaufspaltung (*zero-field-splitting*, ZFS). Erhebliche Beiträge aus der Nullfeldaufspaltung müssen insbesondere für Systeme mit $S \geq 3/2$ einbezogen werden.^[390,391]).

Molekülorbitale, die durch die Linearkombination ligandbasierter *p*- und metallbasierter *d*-Orbitale geeigneter Symmetrie entstehen, führen zu einer partiellen Spin-Delokalisierung vom Übergangsmetallzentrum auf Atome des koordinierten Liganden. Die Elektronendichte an einem bestimmten Kern wird dabei u. U. durch die Spinpolarisation der Elektronen bestimmt.^[392]

Sofern es sich bei dem Liganden um ein π -Radikal handelt, gilt für die Beschreibung der Hyperfeinkopplung zwischen Atomkernen eines Substituenten in der Knotenebene jenes π -Radikals (z.B. Wasserstoffkerne, die sog. α - oder β -Protonen^[393]) und ungepaarten Elektronen des Liganden die bekannte McConnell-Beziehung: D.h. es findet ein " π - σ -Spinpolarisationstransfer" statt.^[392]

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass auch zwischen einem ungepaarten Elektron eines π -Radikals und Wasserstoffkernen von Methylsubstituenten in der Knotenebene des π -Radikals (den sog. β -Protonen) Hyperfeinwechselwirkungen aufgrund von Hyperkonjugation zu berücksichtigen sind.^[394–396] Die Spindichte am Atom des Substituenten in

⁺Die DFT-Berechnungen wurden von Dr. Peter Hrobárik, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Kaupp, Technische Universität Berlin, ausgeführt. Details zu den DFT-Berechnungen sind dem Anhang zu entnehmen.

der Knotenebene des π -Radikals ist dabei meist von entgegengesetztem Vorzeichen im Vergleich zur Spindichte des Atoms des π -Radikals.^[387] Dieser Polarisationsmechanismus führt zu einer alternierenden Spinpolarisation von α - und β -Protonen.^[387]

Dieser Effekt kann bei der Interpretation der pNMR-Spektren von **14** und **17** ausgenutzt werden (*s.* Abbildung 6.4 und Tabelle 6.3 sowie im Anhang A.4.1, Tabelle A.44).



Abbildung 6.4. Ligandrückgrat der Komplexe **14** (links) und **17** (rechts): Die Imino-Kohlenstoffatome sind mit einem Stern gekennzeichnet. Protonen, für deren *"Fermi-Kontaktverschiebung*" gegensätzliche Vorzeichen aufgrund von alternierender Spinpolarisation von α - und β -Protonen zu erwarten sind, sind "fett" hervorgehoben.

Tabelle 6.3. Ausgewählte experimentelle und berechnete ¹H-NMR-Verschiebungen (in ppm) für **14** und **17** in Benzol- d_6 sowie für **14**^{+[BArF]} in THF- d_8 bei T = 293 K.

	14			17	14+	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
		(S = 3/2)		(S = 3/2)		(S = 3/2)
$\mathbf{R}^{[a]}$	432	406	-79	-86	420	439
$\gamma\textbf{-}\mathbf{H}$	-63	-72	-55	-67	-92	-88

[*a*] R = H für 14 und 14⁺; R = CH₃ für 17.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Komplex **14** sind bei 293 K (in Benzol- d_6) 20 breite Resonanzen im Bereich von +432 bis -63 ppm zu beobachten, was auf eine niedrige Symmetrie in Lösung hindeutet. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzen in THF- d_8 ergab eine reziproke Temperaturabhängigkeit ($^{1}/_{T}$) der chemischen Verschiebungen, die einem Curie-Verhalten im Temperaturbereich von 213 - 293 K entspricht (*s.* Anhang A.1.2, Abbildungen A.36 und A.37 sowie Tabelle A.1). Diese Beobachtung zeigt, dass der bestimmende Einfluss auf die chemische Verschiebung der ausgewählten Protonen durch die *"Fermi-Kontaktverschiebung"*, d.h. durch skalare, bindungsvermittelte Spinpolarisation ausgeübt wird.^[390] Dies deutet darauf hin, dass sich der Subspin der β -Diketiminatoeiseneinheit von Verbindung **14** in Lösungen im Temperaturbereich von 213 - 293 K nicht verändert.

Der Effekt gegensätzlicher Vorzeichen für die Spinpolarisation von α - und β -Protonen eines π -Radikalsystems (im Sinne der McConnell-Nomenklatur^[392,393]) kann für die Zuordnung ausgewählter Resonanzen in den pNMR-Spektren der Komplexe **14** und **17**

genutzt werden: Da die beiden Protonen am Imino-Kohlenstoffatom des β -Diketiminatoligandgerüsts von **14** (die α -Protonen; siehe Abbildung 6.4, links; das Imino-Kohlenstoffatom ist mit einem Stern gekennzeichnet) im Komplex **17** durch eine Methylgruppe substituiert sind, ist für die Iminomethylprotonen (die β -Protonen; siehe Abbildung 6.4, rechts) eine Spinpolarisation entgegengesetzen Vorzeichens zu erwarten.

Tatsächlich kann das breite Singulett bei $\delta = +432$ ppm im pNMR-Spektrum von 14 für 17 nicht beobachtet werden; an dessen Stelle tritt eine Resonanz bei $\delta = -79$ ppm (s. Abbildung 6.4 und Tabelle 6.3). Aufgrund der beschriebenen Zusammenhänge für die alternierende Spinpolarisation und im Einklang mit DFT-Berechnungen können die Resonanzen bei $\delta = +432$ und -79 ppm den Protonen bzw. den Methylprotonen an den Imino-Kohlenstoffatomen des jeweiligen β -Diketiminatoligandgerüsts von 14 bzw. 17 zugeordnet werden. Außerdem wurden die breiten Singuletts bei $\delta = -63$ (14) und $\delta =$ -55 ppm (17) den γ -Protonen zugeordnet, was im Einklang mit DFT-Berechnungen ist (s. Abbildung 6.4 und Tabelle 6.3).

Aufgrund der Tatsache, dass die "größten" chemischen Verschiebungen für die Protonen des β -Diketiminatoligandgerüsts beobachtet werden, deuten die pNMR-Experimente insgesamt darauf hin, dass ein Großteil der Spindichte auf dem Eisenzentrum oder einem β -diketiminatoligandzentrierten Radikal lokalisiert sein muss. Die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der β -Diketiminatoprotonen für die gesamte Reihe der Verbindungen **14-17** (*s.* Experimenteller Teil) weisen drauf hin, dass die Oxidationsund Spinzustände des Eisenzentrums in den Komplexen **14-17** gleich sind. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Resonanzen, die tendentiell den Protonen des *cis*-Dithiolatliganden am Nickelzentrum in **14** und **17** zugeordnet werden können, in ihrer Verschiebung von den entsprechenden Signalen in den Spektren der Verbindungen $\mathbf{14}^{+[BArF]}$, **15** und **16** (*s.* Experimenteller Teil und Anhang A.1.2). Diese Beobachtung deutet widerum auf unterschiedliche Oxidations- und Spinzustände des Nickelzentrums in **14** bzw. **17** im Vergleich zu $\mathbf{14}^{+[BArF]}$ - **16** hin.

6.2.4 Experimentelle Aufklärung der elektronischen Strukturen

Die elektronischen Strukturen der Komplexe **14-17** wurden mittels *superconducting quantum interference device* (SQUID)-Experimenten, EPR- und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie aufgeklärt.[†] Eine vollständige Diskussion erfolgt nur für die Komplexe **14** und **16** als repräsentative Beispiele.

Oxidationszustände des Eisenzentrums in 14 und 16

Das Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum (T = 80 K) von 14 im Festkörper zeigt ein asymmetrisches Quadroupoldublett mit einer Isomerieverschiebung von δ = 0.78 mm s⁻¹ und einer ausgeprägten Quadrupolaufspaltung von ΔE_Q = 1.45 mm s⁻¹ (*s.* Abbildung 6.5 oben).

⁺Die SQUID-, EPR- sowie ⁵⁷Fe-Mößbauerexperimente wurden von Dr. Eckhard Bill mit Unterstützung von Bernd Mienert (Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim a. d. Ruhr) ausgeführt.



Abbildung 6.5. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren von **14** (oben) und **16** (unten) im Festkörper, die bei T = 80 K und ohne anliegendes externes Magnetfeld aufgenommen wurden. Symbole: experimentelle Daten; farbige Linien: Lorentz-Kurvenanpassungen von Quadroupoldubletts.

Die Asymmetrie des Signals wird durch eine Linienverbreiterung hervorgerufen, die auf Relaxation von S = 3/2-Spinsystemen zurückzuführen ist. Dies ist für Kramers-Systeme mit ungerader Anzahl von Elektronen nicht ungewöhnlich.^[397,398] Die relativ große Quadrupolaufspaltung und vor allem die hohe Isomerieverschiebung deuten auf ein vierfachkoordiniertes Fe(II) *high-spin* Zentrum hin.^[398,399] Die Isomerieverschiebung ähnelt den Werten von tetraedrischen {Fe(II)S₄}-Zentren in biologisch relevanten [Fe_xS_y]ⁿ-Clustern mit Isomerieverschiebungen von ca. 0.62 - 0.72 mm s⁻¹ (*s*. Anhang A.1.2).^[400] Die etwas höhere Isomerieverschiebung für **14** kann durch die härteren N-Liganden in der Koordinationssphäre des Eisenzentrums im Gegensatz zur Koordinationsumgebung in [Fe_xS_y]ⁿ-Clustern mit ausschließlich weicheren S-Liganden erklärt werden. Für dreifach-^[401-403] und vierfachkoordinierte^[342,360,375,378,404] β -diketiminatoligandgestützte Fe(II) *high-spin*-Zentren wurden ähnliche Isomerieverschiebungen von $\delta = 0.48$ - 0.90 mm s⁻¹ und Quadrupolaufspaltungen von $\Delta E_Q = 0.86$ - 3.12 mm s⁻¹ ermittelt (*s*.

Anhang A.1.2, Tabelle A.2). Trotz der Tatsache, dass auch einige dreifachkoordinierte Fe(I)-Komplexe mit β -Diketiminatoliganden ähnliche Parameter aufweisen^[403], kann auf Grundlage der höheren Koordinationszahl in **14** und der Korrelation von Isomerieverschiebungen und durchschnittlicher Bindungslänge ein Fe(I)-Zentrum ausgeschlossen und die Annahme eines Fe(II) *high-spin*-Zentrums untermauert werden. Im Rahmen der Untersuchungen zum Paramagnetismus von **14** wird ferner diskutiert, ob eine alternative Konfiguration mit einem *high-spin* Fe(I)- und einem diamagnetischen Ni(II)-Zentrum mit den magnetischen Eigenschaften von **14** in Einklang zu bringen ist (*s.* u.).

Das Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum (T = 80 K) einer pulverförmigen Probe von **16** zeigt eine Überlagerung von Subspektren, die sich jeweils deutlich vom Spektrum von **14** unterscheiden (*s*. Abbildung 6.5 unten). Das Subspektrum von **16** wurde als Hauptkomponente simuliert, wobei ein Quadrupoldublett mit einer Isomerieverschiebung von δ = 1.03 mm s⁻¹ und eine sehr große Quadrupolaufspaltung von ΔE_Q = 3.21 mm s⁻¹ angenommen wurden (*s*. Abbildung 6.5 unten, grüne Kurvenanpassung; 70 %). Des Weiteren sind Verunreinigungen mit δ = 0.24 mm s⁻¹ und ΔE_Q = 1.24 mm s⁻¹ (*s*. Abbildung 6.5 unten, gelbe Kurvenanpassung; 4%) sowie δ = 0.91 mm s⁻¹ und ΔE_Q = 2.53 mm s⁻¹ (*s*. Abbildung 6.5 unten, blaue Kurvenanpassung; 4%) zu beobachten.

Die Mößbauer-Parameter der Hauptkomponente dieses Spektrums weisen eindeutig auf ein Fe(II) *high-spin-*Zentrum in **16** hin.^[398,399] Diese Vermutung wird durch DFT-Berechnungen unterstützt (s. u.). Darüber hinaus spiegelt die höhere Isomerieverschiebung im Vergleich zur reduzierten Variante **14** die höhere Koordinationszahl des Fe-Zentrums in **16** und die dadurch resultierenden größeren Bindungsabstände wider.

Magnetische Eigenschaften von 14 und 17

Um mehr über das paramagnetische Verhalten von 14 zu erfahren, wurde eine SQUID-Messung im Festkörper im Temperaturbereich von T = 2 - 300 K durchgeführt: Die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments $\vec{\mu}_{eff}(T)$ führt zu einem monotonen Anstieg von ca. 3.9 μ_B bei T = 75 K bis 4.5 μ_B bei T = 300 K, ohne eine Sättigung zu erreichen (s. Abbildung 6.6 unten). Dieses Verhalten ist für die antiferromagnetische Spinkopplung typisch. Das effektive magnetische Moment $\vec{\mu}_{eff}$ bei tiefen Temperaturen legt einen S = 3/2 Grundzustand nahe, da $\vec{\mu}_{eff}$ nahe am theoretisch zu erwartenden spinonly-Wert von 3.87 $\mu_{\rm B}$ liegt. Die experimentellen Daten zeigen außerdem ein unerwartetes "lokales Maximum" bei T = 50 K, welches nicht durch intrinsische Eigenschaften eines isolierten Spinpaares erklärt werden kann, aber typisch für eine schwache intermolekulare Spinkopplung im Festkörper ist.^[397,398] Diese Anomalie verhindert leider eine verlässliche Bestimmung der Nullfeldaufspaltung für den Grundzustand von 14, die andernfalls in diesem Temperaturbereich aus der temperaturabhängigen Abnahme des effektiven magnetischen Moments $\vec{\mu}_{eff}$ hätte abgeleitet werden können. Gemäß obiger Interpretation können die magnetischen Daten des [Ni(I)Fe(II)]-Komplexes 14 gut unter Verwendung des gewöhnlichen Spin-Hamilton-Operator-Formalismus für antiferromagnetisch gekoppelte Spinzentren mit $s_1 = 1/2$ (tetraedrisches d⁹ Ni(I) high-spin Zentrum) und $s_2 = 2$ (tetraedrisches d^6 Fe(II) *high-spin* Zentrum) simuliert werden. Dies führt zu einem Grundzustand von S = 3/2 und einem angeregten Sextett-Spinzustand (S = 5/2). Die Optimierung des Austausch-Terms $\hat{\mathcal{H}}_S = -2JS_1 \cdot S_2$ ergibt darüber hinaus eine mäßig starke, negative Kopplungskonstante von $J_{1,2} = -58$ cm⁻¹, die einer Quartett-Sextett-Aufspaltung $2|I| = 116 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.



Abbildung 6.6. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments $\vec{\mu}_{eff}$ im Festkörper von **14** (oben) und **16** (unten). Experimentelle Daten der SQUID-Messungen von **14** und **16** sind als Punkte dargestellt. Die farbigen Kurvenanpassungen stellen Simulationen des Spin-Hamilton-Operators dar (Details *s*. Experimenteller Teil).

Der Quartett-Spin-Grundzustand von **14** wurde zudem durch ein X-Band cw-EPR-Spektrum (Toluol-Glas, T = 16 K) untermauert (*s.* Abbildung 6.7):

Es ist ein gut aufgelöstes Ableitungsmuster mit effektiven g-Werten von $g'_1 = 5.56$, $g'_2 = 2.57$ und $g'_3 = 1.67$ zu beobachten, was typisch für isolierte Kramers-Dubletts ist, die in einem S = 3/2 Spinzustand aus rhombischer Nullfeldaufspaltung resultieren ($D >> h\nu$, d.h. ≈ 0.3 cm⁻¹ im X-Band, und $E/D \approx 0.33$).^[398,405] Eine Simulierung des Spin-Hamilton-Operators für den S = 3/2 Spinzustand ergab folgende optimierte ZFS-Parameter: Die Rhombizität $E/D_{3/2} = 0.33$ und elektronische g-Werte von $g_{3/2} =$ [2.02, 2.02, 2.1]. Dahingegen konnte der axiale ZFS-Parameter $D_{3/2}$ leider nicht im Detail, z.B. im Rahmen von temperaturabhängigen EPR-Experimenten, untersucht werden. Bei Temperaturen von T > 10 K wurde eine zunehmende Linienverbreiterung beobachtet, die vmtl. auf die zunehmende Besetzung des angeregten Kramers-Dubletts und die damit einhergehende erhöhte T₁-Relaxation zurückzuführen ist. Jedoch kann aus der Anfangssteigung dieser Orbach-Prozesse der axiale ZFS-Parameter $D_{3/2}$ von ca. 10 cm⁻¹ abgeschätzt werden. Unter der Annahme einer Spinprojektion für ein $s_1 = 1/2$, $s_2 = 2$ Spinsystem entspricht dieser Wert einem lokalen axialen ZFS-Parameter D_{Fe} von ca. 14 cm⁻¹ für Fe(II), was wiederum mit Werten von ${Fe(II)S_4}$ -Zentren in biologischen [Fe_xS_v]ⁿ-Clustern übereinstimmt.^[406]



Abbildung 6.7. X-Band cw-EPR-Spektrum (Toluol-Glas, T = 16 K) von **14** (g'_1 = 5.56, g'_2 = 2.57 und g'_3 = 1.67).

Die moderate antiferromagnetische Spin-Kopplung in Komplex **14** schließt darüber hinaus eine alternative Interpretation unter der Annahme eines *high-spin* Ni(II)-Zentrums ($s_1 = 1$) und eines β -diketiminatoligandzentrierten Radikals mit $s_2 = 1/2$ aus. In einem solchen Fall müsste der Gesamtspin-Grundzustand S = 1/2 betragen, weil eine starke (antiferromagnetische) Spinkopplung zwischen dem Fe(II)-Zentrum ($s_3 = 2$) und einem hypothetischen Ligandradikal mit einer äußerst großen Kopplungskonstanten |J|zu erwarten wäre.^[397] Dies hätte einen effektiven Subspin von $s^* = 3/2$ für eine solche Eisenuntereinheit zur Folge. Die antiferromagnetische Kopplung zwischen diesem hypothetischen Subspin $s^* = 3/2$ und dem Ni(II)-zentrierten Subspin von $s_1 = 1$ würde zu einem Gesamtspin von S = 1/2 führen. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den experimentellen Befunden. Eine andere hypothetische elektronische Konfiguration beruht auf der Annahme eines tetraedrischen *high-spin* Ni(II)-Zentrums, welches von einem N₂S₂-Ligandradikal koordiniert wird. Diese Annahme kann jedoch ausgeschlossen werden, weil der *cis*-Dithiolatligand nicht zum Monoradikal reduziert werden kann.

Insgesamt ist die einzige mögliche elektronische Konfiguration, die im Einklang mit den diskutierten experimentellen Ergebnissen und den DFT-Berechnungen steht, der Ni(I) Fe(II) *high-spin-*Zustand.

Erwartungsgemäß sollte dieser Analyse zufolge der verwandte Komplex 17 isoelektronisch zu 14 sein. Dementsprechend lassen die im EPR-Spektrum von 17 (*s.* Anhang A.1.2, Abbildung A.43; Toluol-Glas, T = 11 K) beobachteten g-Werte von g'= 5.98, 2.03, 1.9 ebenfalls auf einen isolierten S = 3/2 Grundzustand mit starker rhombischer Nullfeldaufspaltung schließen (s. Anhang A.1.2).^[398,405] Dies stimmt auch mit einem effektiven magnetischen Moment $\vec{\mu}_{eff}$ von 3.8 μ_B bei tiefen Temperaturen überein ($\vec{\mu}_{eff} = 4.2 \,\mu_B$ in Benzol- d_6 -Lösung bei Raumtemperatur; Evans-Methode, s. o.). Werden die beobachtete Molekülstruktur und die Ergebnisse der DFT-Berechnungen (s. u.) mit in Betracht gezogen, kann für Komplex **17** auf der Basis der EPR-Daten eine ähnliche elektronische Struktur wie für **14** vorgeschlagen werden (Ni(I) Fe(II) *high-spin* Konfiguration).

Magnetische Eigenschaften von 16

Das SQUID-Experiment mit dem Chloridokomplex **16** im Festkörper zeigte bei Temperaturen von T = 100 - 300 K ein konstantes effektives magnetisches Moment von $\vec{\mu}_{eff}$ = 4.9 μ_B (siehe Abbildung 6.6). Dies stimmt mit dem Erwartungswert für einen S = 2 Spinzustand überein. Bei niedrigeren Temperaturen (T < 100 K) nimmt das effektive magnetische Moment $\vec{\mu}_{eff}$ aufgrund der Nullfeldaufspaltung ab. Durch eine Kurvenanpassung an die experimentellen Daten und Simulation des Spin-Hamilton-Operators für S = 2 wurden der axiale Parameter der Nullfeldaufspaltung von D = -12 cm⁻¹ und die Rhombizität E/D = 0.1 cm⁻¹ sowie die g-Werte $g_{3/2} = [2.02, 2.02, 2.1]$ erhalten.⁺ Vor dem Hintergrund der ⁵⁷Fe-Mößbauer-Parameter, welche auf ein *high-spin* Fe(II)-Zentrum schließen lassen, deutet das Ergebnis des SQUID-Experimentes auf ein oxidiertes diamagnetisches Ni(II)-Zentrum im Chloridokomplex **16** hin (im Gegensatz zu Ni(I) im reduzierten Komplex **14**). Darüber hinaus stimmt die Annahme eines Subspins $s_1 = 0$ mit der quasi quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie des Ni(II)-Zentrums überein. Daher beschreiben die oben genannten Parameter des Spin-Hamilton-Operators ein magnetisch isoliertes, tetraedrisches *high-spin* Fe(II)-Zentrum in **16**.

Das EPR-Spektrum von **16** (Toluol-Glas, T = 11 K) entspricht erwartungsgemäß dem Spektrum eines ganzzahligen Spinsystems: im Normalmodus (B₁ \perp B₀) wird das EPR-Spektrum von einem breiten Signal bei g \approx 8 - 10 dominiert, das auch im Parallelmodus (B₁ \parallel B₀) bestehen bleibt (s. Abbildung 6.8). Ähnliche Signale wurden auch für viele andere *S* = 2 Spinsysteme beobachtet und können durch Übergänge zwischen den m_s = ±2 Energieniveaus des Quintettzustands erklärt werden.^[397,398] Es gelang ferner, die EPR-Spektren unter der Verwendung der Spin-Hamilton-Operator-Parameter, die aus dem SQUID-Experiment erhalten worden sind, zu simulieren. Dies bestätigt die große negative Nullfeldaufspaltung sowie die geringe Rhombizität (bester Wert ^E/D = 0.09 cm⁻¹).

Darüber hinaus zeigen die EPR-Spektren des kationischen Komplexes $14^{+[BArF]}$ und des Iodidoderivats 15 (s. Anhang A.1.2, Abbildungen Abbildung A.39 u. A.40; beide Toluol-Glas, T = 10 K) ähnliche spektroskopische Besonderheiten bei gleichen g-Werten (g \approx 10), was jeweils auf einen S = 2 Spinzustand und ähnliche Parameter der Nullfeldaufspaltung hindeutet (s. Anhang A.1.2). Dies stimmt annährend mit den Ergebnissen der Evans-Suszeptibilitätsmessungen in THF- d_8 -Lösung überein ($\vec{\mu}_{eff} = 4.4 \, \mu_B$ für $14^{+[BArF]}$ bzw. $\vec{\mu}_{eff} = 3.8 \, \mu_B$ für 15, jeweils bei T = 293 K).

[†]Die Kurvenanpassung wurde durch eine globale Simulation unter Verwendung der experimentellen Magnetisierungsdaten ($\vec{\mu}_{eff}(T)$, *s*. Abbildung 6.6) sowie Daten aus Messungen mit variabler Temperatur und variablem Magnetfeld (VT-VH; *s*. eingefügte Grafik in Abbildung 6.6) vorgenommen.

Daher wird insgesamt, wie schon für **16**, auch für **14**^{+[BArF]} und **15** jeweils eine Ni(II) Fe(II) *high-spin* Konfiguration vorgeschlagen.



Abbildung 6.8. X-Band cw-EPR-Spektrum (Toluol-Glas, T = 16 K) von **16** (g'_1 = 5.56, g'_2 = 2.57 und g'_3 = 1.67).

6.2.5 DFT-Berechnungen

Um die experimentellen Ergebnisse zu ergänzen, wurden DFT^[407]-Berechnungen unter Verwendung des PBE0-D3(BJ) Hybridfunktionals und des def2-TZVP Basissatzes durchgeführt.[†]

Die Geometrieoptimierungen von 14 und 17 in einer Ni(I) Fe(II) *high-spin*-Konfiguration (d.h. S = 3/2 und S = 5/2) resultierten in Minima auf der Potentialhyperfläche, deren geometrische Parameter mit den experimentell durch Röntgendiffraktometrie beob-

⁺Die DFT-Berechnungen wurden von Dr. Peter Hrobárik, Comenius Universität Bratislava/Slowakei bzw. von Veronika Hrobárikova, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Kaupp, Technische Universität Berlin ausgeführt. Details zu den DFT-Rechnungen sind dem Anhang A.4.1 zu entnehmen.

achteten gut übereinstimmten (vgl. Anhang A.4.1). Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass der Energieunterschied zwischen den Spinzuständen S = 3/2 und S = 5/2, $\Delta E^{3/2-5/2} = E^{3/2} - E^{5/2}$, jeweils sehr klein ist: $\Delta E^{3/2-5/2} = 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (14) bzw. $\Delta E^{3/2-5/2}$ = 0.3 kJ mol⁻¹ (17), wobei der Sextett- gegenüber dem Quartett-Spinzustand energetisch leicht bevorzugt ist. Diese Reihenfolge ändert sich jedoch, sobald ein "reines" DFT-Funktional für die Berechnungen verwendet wird. Der Energieunterschied bleibt dabei trotzdem relativ klein, auch wenn Lösungsmitteleffekte berücksichtigt werden (*s*. Anhang A.4.1). Der kleine Energieunterschied zwischen den Sextett- und Quartett-Spinzuständen stimmt dabei qualitativ mit den für 14 im SQUID-Experiment beobachteten, moderaten Spinkopplungskonstanten von $2|J| = 116 \text{ cm}^{-1}$ (1.39 kJ mol⁻¹) überein.

Die Geometrieoptimierungen der Verbindungen $14^{+[BArF]}$ - 16 in einer Ni(II) Fe(II) *high-spin*-Konfiguration (S = 2) führten zu Minima auf der Potentialhyperfläche, deren geometrische Daten mit den experimentellen Werten übereinstimmen (vgl. Anhang A.4.1).

Darüber hinaus steht die Analyse der Ladungs- und Spindichten mittels natürlicher Besetzungsanalyse (*natural population analysis*, NPA)^[408] im Einklang mit den experimentell beobachteten Koordinationsgeometrien der Metallzentren (*s.* Anhang A.4.1): während für **14** und **17** die berechneten NPA-Spindichten jeweils mit einem ungepaarten Elektron am Nickel- und vier ungepaarten Elektronen am Eisenzentrum korrespondieren, entsprechen die berechneten NPA-Spindichten für **14**^{+[BArF]} - **16** zwar auch vier ungepaarten Elektronen am Eisen-, jedoch keinem ungepaarten Elektron am Nickelzentrum.

Das Ergebnis der NPA-Berechnungen spiegelt damit die erwartete Spinddichteverteilung für tetraedrische Fe(II) *high-spin-* und tetraedrische Ni(I)-Zentren (in **14** und **17**) bzw. diamagnetische, quadratisch-planare Ni(II)-Zentren (in **14**^{+[BArF]} - **16**) wider. Ferner ist die berechnete Spindichte auf den verbrückenden Thiolat-S-Atomen in der gesamten Reihe der Verbindungen **14-17** sehr klein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein Superaustauschmechanismus für die Spinkopplung der Metallzentren über Molekülorbitale, an denen die verbrückenden Thiolat-S-Atome beteiligt sind, unwahrscheinlich ist.^[397] Die NPA-Ladungs- und Spindichteverteilungen deuten außerdem darauf hin, dass in **14** - **17** jeweils kein β -Diketiminatoligandradikal vorliegt (*vgl.* Anhang A.4.1).



Abbildung 6.9. Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF)^[409,410] der [Ni…Fe]-Wechselwirkung in **14** (S = 3/2 links, S = 5/2 mittig) und **14**^{+[BArF]} (S = 2, rechts). Die Position des [Ni–Fe]-Bindungsattraktors in **14** wird durch die lokalisierte grüne Fläche angezeigt; diese ist im Fall von **14**^{+[BArF]} nicht vorhanden (PBE/def2-TZVP Ergebnisse).

Die Analyse der Wiberg-Bindungsindices (WBI)^[411] zeigt, dass in den S = 2 Komplexen $14^{+[BArF]}$ - 16 keine bindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen (s. Anhang A.4.1). Im Gegensatz dazu sind sowohl die WBI als auch die Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF)^[409,410,412] für 14 und 17 im Einklang mit schwach bindenden [Ni…Fe]-Wechselwirkungen (WBI ca. 0.2 sowohl für S = 3/2 als auch für S = 5/2; s. Abbildung 6.9 und Anhang A.4.1). Die Tatsache, dass selbst für den Sextett-Zustand (d. h. ferromagnetisch gekoppelte Spins) eine nennenswerte bindende Wechselwirkung festgestellt werden kann, deutet darauf hin, dass die bindende Wechselwirkung zwischen Ni und Fe nicht allein auf antiferromagnetischer Spinpaarung beruhen kann, sondern, dass auch kovalente Beiträge zur Beschreibung der Metall-Metall-Wechselwirkung berücksichtigt werden müssen. Dies zeigen auch die berechneten ELF-Bindungsattraktoren der [Ni…Fe]-Wechselwirkung sowohl im Quartett- als auch im Sextett-Spinzustand (s. Abbildung 6.9).

Besonders interessant hierbei ist, dass der kürzeste Abstand zwischen den beiden Metallzentren von d(Ni-Fe) ≈ 2.52 Å in 14 für einen Gesamtspin von S = 1/2 (anti-



Abbildung 6.10. Isooberflächen (+/- 0.04 au) der α -Grenzorbitale von **14** (links; HOMO unten, LUMO oben) und **14**⁺ (rechts; HOMO unten, LUMO oben); PBE0/def2-TZVP Ergebnisse.

ferromagnetisch gekoppelte *high-spin* Ni(II)- und Fe(II)-Zentren) berechnet wurde, der allerdings energetisch um etwa 80 kJ mol⁻¹ weniger bevorzugt wird. Der kovalente Beitrag in der [Ni…Fe]-Wechselwirkung in **14** wird ferner durch die Tatsache untermauert, dass der Austausch der verbrückenden Thiolateinheiten gegen entsprechende Selenatoliganden zu deutlich größeren M–Se-Bindungslängen (M = Ni, Fe) und nur zu einer geringen Vergrößerung (0.04 Å) des [Ni…Fe]-Abstandes führt (*s.* Anhang A.4.1).

Die Analyse der Grenzorbitale von 14 und $14^{+[BArF]}$ ergab, dass sowohl das α -HOMO (*highest occupied molecular orbital*) im reduzierten Komplex 14 als auch das α -LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) im oxidierten Derivat $14^{+[BArF]}$ vor allem auf dem Ni-Zentrum und den benachbarten S-Atomen lokalisiert sind (*s*. Abbildung 6.10). Diese Grenzorbitale sind also die Redoxzentren für den Redoxprozess $14 \implies 14^+ + e^-$. Dies bedeutet, dass das redoxaktive Metallzentrum in 14 bzw. $14^{+[BArF]}$ das Nickelion ist, was experimentell mittels CV und UV-vis-NIR-SEC untermauert werden konnte.

6.2.6 Cyclovoltammetrie und UV-vis-NIR-Spektroelektrochemie

Im Cyclovoltammogramm von 14[‡] sind mehrere Redoxprozesse zu beobachten (*s.* Anhang A.3.2): Wie durch unabhängige Messungen gezeigt werden konnte, führt die irreversible Oxidation bei $E_a = 0.2$ V zu oxidativ-generierten Spezies, die bei $E_c = -1.1$ und -1.9 V reduziert werden. Bei einem Potential von $E_{1/2} = -1.3$ V ist ein (quasi-)reversibler Elektronentransfer ($\Delta E = 213$ mV; *s.* Abbildung 6.12) und bei $E_c = -2.7$ V eine irreversible Reduktion zu beobachten. Der (quasi-)reversible Redoxprozess wurde genauer untersucht.

Da für **14** eine Molekülstruktur mit einer planaren $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Einheit und für die ladungsneutralen, einfach oxidierten Derivate **15** und **16** jeweils Molekülstrukturen mit einer schmetterlingsähnlichen $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Kernstruktur beobachtet werden, kann die Hypothese aufgestellt werden, dass die Ein-Elektronen-Oxidation von **14** mit einer strukturellen Veränderung einhergeht (*s*. Abbildung 6.11).



Abbildung 6.11. Kugelstabmodelle des reduzierten Komplexes **14** (links) und des einfach oxidierten, kationischen Komplexes **14**⁺ (rechts). Das Ni-Zentrum ist im reduzierten Komplex **14** (links) verzerrt tetraedrisch, im oxidierten Komplex quadratisch-planar **14**⁺ koordiniert (rechts).

[‡]CV aufgenommen in THF; 0.3 M [*n*BuN₄][PF₆] als Leitsalz; alle Potentiale beziehen sich auf das $Cp_2Fe^{0/+1}$ -Redoxpaar, welches als interner Standard verwendet wurde; Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde der (quasi-)reversible Redoxprozess bei $E_{1/2} = -1.3$ V in einem UV-vis-NIR-spektroelektrochemischen (SEC)-Experiment untersucht (*s*. Abbildung 6.12). Hierdurch sollte gezeigt werden, dass der Elektronentransfer vollständig reversibel ist und dass möglicherweise eine strukturelle Veränderung im Molekül für den quasireversiblen Charakter dieses Elektrodenprozesses verantwortlich ist.

Im UV-vis-NIR-Spektrum des reduzierten Komplexes 14 zu Beginn des SEC-Experiments sind Maxima bei den folgenden Wellenlängen zu beobachten: λ = 335 (ϵ = $1.16 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 507 ($\epsilon = 1.19 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 735 ($\epsilon = 0.04 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 1103 $(\epsilon = 0.02 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ und 1502 $(\epsilon = 0.01 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ nm. Das breite Maximum in der NIR-Region deutet auf einen Metall-Metall-Ladungstransfer (metal-to-metal charge transfer (MMCT))^[413-418] hin, der sich auch im Ergebnis zeitabhängiger DFT-Berechnungen (time-dependent density functional theory (TD-DFT)) widerspiegelt: Die Absorptionen im Nah-Infrarot (NIR)-Bereich stammen von Elektronenübergängen von besetzten, "optisch aktiven" Molekülorbitalen, die vorrangig auf dem Ni-Zentrum sowie den benachbarten S-Atomen lokalisiert sind, in virtuelle Molekülorbitale, die großen Fe (3d)-Charakter haben (s. Anhang A.4.1). Diese NIR-Absorptionsbanden sind im Spektrum des einfach oxidierten Komplexes 14⁺ nicht vorhanden. Da die Intensitäten der MMCT-Banden nur sehr gering sind, kann von einer nur schwachen Wechselwirkung der Metallzentren ausgegangen werden, was mit den DFT-Berechnungen übereinstimmt (s. o.). Der Rückgang der Absorptionsmaxima im UV-vis-NIR-Spektrum von 14, der während des Oxidationsprozesses $14 \longrightarrow 14^+ + e^-$ im SEC-Experiment beobachtet wird (vgl. Abbildung 6.12), deutet also auf den Verlust des Metall-Metall-Ladungstransfers hin und entspricht den DFT-Berechnungen (s. o.). Die UV-vis-NIR-spektroskopische Verfolgung des gesamten Redoxvorgangs $14 \implies 14^+ + e^-$ ergab die gleichen Spektren zu Beginn und am Ende des SEC-Experiments, was einen vollständig reversiblen Elektronentransfer belegt, da die Ausgangsverbindung 14 wieder vollständig zurückgebildet wurde (s. Anhang A.3.2 Abbildung A.141). Darüber hinaus deuten die isosbestischen Punkte bei $\lambda = 373$ ($\epsilon = 0.57 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 427 ($\epsilon = 0.17 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nm darauf hin, dass die Stöchiometrie dieser Umsetzung während des gesamten SEC-Experiments invariant bleibt und Sekundärreaktionen ausgeschlossen werden können.^[418]



Abbildung 6.12. Veränderungen in den UV-vis-NIR-Spektren, die während des SEC-Experiments von **14** (c = 1 mM) in THF (0.3 M [nBuN₄][PF₆]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ für den (quasi-)reversiblen Redoxvorgang bei $E_{1/2} = -1.3$ V aufgenommen wurden.

Insgesamt unterstützten die Ergebnisse des SEC-Experiments die Hypothese, dass die Quasireversibilität des Elektrodenprozesses bei $E_{1/2} = -1.3$ V durch eine strukturelle Veränderung von einer planaren zu einer schmetterlingsähnlichen Form des $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Kerns im Zuge der Oxidation von **14** hervorgerufen wird. Außerdem zeigt das SEC-Experiment, dass die Oxidation von **14** auch den Verlust des Metall-Metall-Ladungstransfers zur Folge hat.

6.3 Einordnung der Ergebnisse

Im Gegensatz zu erst kürzlich veröffentlichten $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Komplexen^[380] hat die flexible N₂S₂-Ligandumgebung des Nickelzentrums einen großen Einfluss auf die Redoxeigenschaften von **14**: Da die Aufklärung der elektronischen Struktur ergeben hat, dass das Eisenzentrum sowohl in **14** als auch in der einfach oxidierten Spezies **14**⁺ in einer Fe(II) *high-spin*-Konfiguration vorliegt, bedeutet dies insgesamt, dass Oxidation und Reduktion Ni-zentriert sind. Im Fall einer Reihe von verwandten $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Komplexen von Lubitz et al., deren Metallzentren in den Oxidationsstufen Ni(II) Fe(II) vorliegen und deren Ni-Ionen von einem rigideren Thiolat-/Thioetherligandsystem koordiniert sind (*s*. Abbildung 6.13), wurde nur eine irreversible Reduktion sowie die Fe-zentrierte reversible Oxidation bei $E_{1/2} = -1.3 V (vs. Cp_2Fe^{0/+1}; \Delta E = 86-96 mV)$ beobachtet.^[380] Darüber hinaus zeigen funktionale [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexe meistens reversible, Febasierte Redoxvorgänge.^[53,54] Im Gegensatz dazu sind in biologisch relevanten [NiFe]-Systemen, wie z.B. den [NiFe]-H₂asen, die Redoxprozesse Ni-zentriert^[53,54]. Diese Eigenheit spiegelt Komplex **14** wider (*s*. Abbildung 6.13).



Abbildung 6.13. Vergleich der molekularen und elektronischen Struktur des reduzierten [NiFe]-Komplexes **14** mit einem bioinspirierten [NiFe]-Komplex nach Lubitz et al.^[380] sowie den Metallcofaktoren der [NiFe]-H₂ase^[53,54] und CODH^[77,78].

Aus Kristallstrukturdaten der [NiFe]-H₂asen geht hervor, dass die Cysteinat-Koordinationsumgebung des Ni-Zentrums eine verzerrt-tetraedrische Geometrie aufweist, was einerseits eine gewisse Flexibilität des Ligandgerüstes um das Ni-Zentrum andeutet und andererseits, dass eben diese Flexibilität eine wichtige Voraussetzung für die Nizentrierte Redoxaktivität und die Ausbildung von Metall-Metall-Wechselwirkungen sein könnte.^[53,54] Ferner haben Untersuchungen der [NiFe]-CODH ergeben, dass die biokatalytische Konversion von CO₂ durch eine flexible Koordinationsgeometrie des Ni-Zentrums (verzerrt tetraedrisch *vs.* quadratisch-planar) ermöglicht wird (*s.* Einführung und Abbildung 6.13).

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen beispielhaft, dass die Ligandenumgebungen der Metallzentren einen entscheidenden Einfluss auf die Steuerung der Redoxeigenschaften von heterobimetallischen [NiFe]-Komplexen hat. Damit geht auch ein potentieller Einfluss der Ligandsysteme auf die Veränderungen von Metall-Metall-Abständen und damit auf die Ausbildung von Metall-Metall-Wechselwirkungen einher.

Teil IV

Ein neuartiger S-oxygenierter Nickel-Eisenkomplex als strukturelles Modell für Sulfenatintermediate einer sauerstofftoleranten Hydrogenase

7 Ein neuartiger S-oxygenierter Nickel-Eisenkomplex als strukturelles Modell für Sulfenatintermediate einer sauerstofftoleranten Hydrogenase

Im Mittelpunkt dieses Kapitels steht der erste heterobimetallische, *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex, der als strukturelles und schwingungsspektroskopisches Modell für Sulfenatintermediate einer sauerstofftoleranten [NiFe]-H₂ase dient. Bioinspirierte Modellverbindungen dieser Art sind für die Untersuchungen des sauerstoffinhibierten [NiFe]-H₂ase-Metallcofaktors wichtig. Biomimetische [NiFe]-Komplexe ermöglichen ein besseres Verständnis über die molekularen Details der aeroben Umsetzung von Diwasserstoff mit einer löslichen, Nicotinamidadenindinucleotid (NAD⁺)-reduzierenden [NiFe]-H₂ase. Der *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex dieser Arbeit sowie dessen nicht-oxygenierte Variante wurden vollständig charakterisiert. Die elektronischen Strukturen beider Verbindungen wurden experimentell sowie durch theoretische Untersuchungen aufgeklärt, wobei ein besonderes Augenmerk auf der verbrückenden Sulfenatogruppe lag. Auf den schwingungsspektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen aufbauend, werden neue Strategien für weiterführende Untersuchungen von *S*-oxygenierten Intermediaten in Hydrogenasen und verwandten Enzyme vorgeschlagen.

7.1 Einleitung

Die reversible Umsetzung von Diwasserstoff in der Gegenwart von O2 stellt eine wichtige Voraussetzung für die Verwirklichung nachhaltiger Technologien zur Energieumwandlung und -speicherung dar, wie im Fall von (Bio-)Brennstoffzellen.^[25,31,419-421] Synthetische Katalysatoren zur Umsetzung von H2 sind jedoch in der Regel sauerstoffempfindlich und selbiges gilt auch für die meisten Enzyme, die reversibel Wasserstoff oxidieren, die sogenannten Hydrogenasen (H2asen).^[51,53,54] Im Gegensatz dazu stellen die vier sauerstofftoleranten [NiFe]-H2asen aus dem Knallgasbakterium Ralstonia eutropha (Re) beeindruckende Beispiele für Umsetzung von Diwasserstoff in der Gegenwart von O2 dar.^[127,422] Während die molekularen Gründe für die Sauerstofftoleranz einer aktinobakteriellen [NiFe]-H₂ase nach wie vor ungeklärt sind,^[423] wurden für die anderen drei [NiFe]-H2asen aus diesem Organismus verschiedene Strategien für den Umgang mit O₂ vorgeschlagen.^[126,130,131,424,425] In der regulatorischen H₂ase wurden mittels Proteinkristallographie hydrophobe Gaskanäle identifiziert, die den Zugang von Sauerstoffmolekülen zum aktiven Zentrum begrenzen.^[424] Im Fall der membrangebundenen H₂ase (MBH) wurde gezeigt, dass das strukturell flexible, proximale [4Fe-3S]-Cluster Elektronen für eine schnelle Reduktion von oxygenierten Spezies zur Verfügung stellen kann und so ein entscheidender Faktor für die sauerstofftolerante Umsetzung von H2 durch die MBH ist.^[126,425] Kürzlich wurde außerdem über eine (per-)oxidaseartige Aktivität der Nicotinamidadenindinucleotid (NAD⁺)-abhängigen, löslichen H₂ase (soluble hydro-



Abbildung 7.1. Das postulierte *S*-oxygenierte aktive Zentrum der *Re* SH (*links*) sowie der erste *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex **21** (*rechts*).

genase (SH)) berichtet.^[130,131] Basierend auf infrarotspektroskopischen Untersuchungen und DFT-Berechnungen, wurde die reversible Sulfoxygenierung eines verbrückenden Cysteinrestes des aktiven Zentrums nach formaler Tautomerisierung einer intermediären Hydroperoxidospezies vorgeschlagen (s. Abbildung 7.1, links).^[131] Hierbei wurde die *S*-Oxygenierung des aktiven Zentrums indirekt aus den Streckschwingungen der Cyanidliganden abgeleitet. Die direkte Beobachtung der Sulfenateinheit erfolgte jedoch nicht.

7.1.1 Freie Sulfensäuren und Koordinationschemie von Sulfenatoliganden

Sulfensäuren werden als vielfältige Intermediate von biochemischen Prozessen diskutiert und spielen u. a. eine wichtige Rolle bei der Regulierung von Enzymaktivitäten (reversible Cysteinoxidation) oder dienen als Biomarker bei der Erkennung von Krankheiten als direkte Folge oxidativen Stresses (irreversible Cysteinoxidation).^[426,427] Im Kontext der bioanorganischen Chemie wurden Sulfensäuren als wichtige Intermediate von schwefelhaltigen Metalloenzymen, wie z.B. der Fe- oder Co-enthaltenden Nitrilhydratase diskutiert.^[428,429] Auch im Bereich der Forschungsanstrengungen, oxidierte Spezies der [NiFe]-H₂ase, den Ni-A- bzw. Ni-B-Zustand, besser zu verstehen, wurden Sulfenatspezies im aktiven Zentrum bereits in frühen kristallographischen Untersuchungen postuliert, aber nicht eindeutig nachgewiesen.^[70]



Abbildung 7.2. Oxidation von L-Cystein zur L-Cysteinsulfensäure (links); Gleichgewicht der Sulfensäuretautomere (rechts)).

Freie Sulfensäuren sind gewöhnlicherweise hochreaktive Spezies mit nur kurzen Halbwertszeiten.^[427,430] Dies liegt u. a. darin begründet, dass Sulfensäure sowohl als Nucleophile als auch Elektrophile reagieren können. Ferner liegt das Schwefelatom formal in der Oxidationsstufe 0 vor, so dass Sulfensäuren einer vielfältigen Redoxreaktivität unterliegen, die zu reduzierten Spezies wie Thiolen (S(-II)) oder oxidierten Spezies wie Sulfin- oder Sulfonsäuren (S(+II) bzw. S(+IV)) führen kann.^[427] Daher sind nur wenige isolierbare und gut charakterisierte freie Sulfensäuren bekannt.^[427] Das erste Beispiel einer freien Sulfensäure, die α' -Anthrachinonsulfensäure, stammt von Fries aus dem Jahr 1912, wobei die thermodynamische Stabilisierung der Sulfenfunktion über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt (*s*. Abbildung 7.3).^[431] Erst im Jahr 1995 folgte ein zweites Beispiel einer freien Sulfensäure von Okazaki et al., denen es gelang, eine freie Arensulfensäure durch eine sterisch anspruchsvolle Umgebung kinetisch zu stabilisieren (*s*. Abbildung 7.3).^[432]



Fries 1912

Okazaki 1995

Abbildung 7.3. Freie, isolierbare Sulfensäuren nach Fries (links) und Okazaki (rechts).^[431,432]

Darüber hinaus ist die Koordinationschemie von Sulfenatoliganden in (biomimetischen) Übergangsmetallkomplexen von Fe^[433–438], Co^[439–444], Ni^[445], Ru^[446] und Ir^[447] bekannt (ausgewählte Beispiele *s*. Abbildung 7.4).



Abbildung 7.4. Ausgewählte Beispiele für Sulfenatokomplexe mit M = Ir^[447], Co^[441,448] und Fe^[449]. Bemerkenswert ist, dass der Sulfenato-Co-Komplex von Jackson et al. bisher der einzige mononukleare Sulfenatokomplex ist, bei dem der Sulfenatoligand über das O-Atom an das Metallzentrum (κ -O) koordiniert ist.^[448]

7.1.2 Bioinspirierte Modellkomplexe des (S-)oxygenierten aktiven Zentrums der [NiFe]-H₂ase

Bisher konzentrierten sich Ansätze zur Modellierung des aktiven Zentrums von [NiFe]-H₂asen primär auf Intermediate der katalytischen Umsetzung von Diwasserstoff sowie die Reaktivität entsprechender Modellverbindungen.^[53,54,107,118,119,122] Im Gegensatz gibt es kaum biomimetische Modellkomplexe, die die Wechselwirkung des aktiven Zentrums mit Disauerstoff beleuchten. O₂-inhibierte Zustände prototypischer [NiFe]-H₂asen dienten der bioanorganischen Chemie als Inspiration, jedoch wurde bisher nicht über synthetische Modellverbindungen berichtet, die die bisher bekannten biostrukturellen Eigenschaften widerspiegeln. So beobachteten Ogo et al. zwar vor kurzem die Aktivierung von O₂ durch einen heterobimetallischen [NiFe]-Komplex bei tiefen Temperaturen unter der Ausbildung einer Fe(IV) *side-on* Peroxidospezies; dieser liegt jedoch kein biologisches Pendant zu Grunde (*s.* Abbildung 7.5).^[450]



Ni(II) Fe(IV)

Abbildung 7.5. Die von Ogo et al. beschriebene Aktivierung von O₂ an einem [NiFe]-Komplex unter Bildung einer Peroxidospezies verläuft ohne S-zentrierte Oxygenierung.^[450]

Um Einblicke in die Sauerstofftoleranz von [NiFe]-H₂asen zu erhalten, wurde auch die (reversible) *S*-Oxygenierung einkerniger Ni- und homobimetallischer [FeFe]-Thiolatokomplexe in Grundlegenden Studien von Darensbourg et al. untersucht (*s*. Abbildung 7.6).^[128,433,445]



Abbildung 7.6. Beispiele für *S*-oxygenierte einkernige Ni- (links) und homobimetallische [FeFe]-Komplexe (rechts) nach Weigand und Darensbourg; im Fall des Thiolato/Sulfento-Dieisenkomplexes konnte die biomimetische reversible *S*-Oxygenierung demonstriert werden.^[128,433,445]

Nach aktuellem Wissensstand existieren jedoch bisher keine heterobimetallischen *S*oxygenierten [NiFe]-Komplexe, die sowohl verbrückende Thiolato- als auch Sulfenatoliganden enthalten. Angesichts der vorgeschlagenen Struktur und des postulierten Mechanismus für die sauerstofftolerante Umsetzung von Diwasserstoff durch die NAD⁺-abhängige [NiFe]-H₂ase aus *Re* stellen synthetische *S*-oxygenierte heterobimetallische [NiFe]-Modellkomplexe wichtige Werkzeuge dar, um

- a) ein besseres Verständnis der postulierten, verbrückenden Sulfenatogruppe zu erlangen sowie
- b) eine Referenz f
 ür (schwingungs-)spektroskopische Untersuchungen des biologischen Systems zur Verf
 ügung zu stellen.

In dieser Arbeit wird nun der erste heterobimetallische *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex **21**, der - wie für *Re* SH vorgeschlagen - ein verbrückendes Thiolato-S-Atom sowie eine verbrückende Sulfenatogruppe trägt (Abbildung 7.1, rechts). Experimentelle und theoretische Ergebnisse werden im Hinblick auf ausgewählte elektronische, strukturelle sowie spektroskopische Eigenschaften untersucht, die für das mechanistische Verständnis dieses sauerstofftoleranten Enzymes relevant sind.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung

Einer Synthesevorschrift für ein verwandtes [NiFe]-H₂ase-Modell folgend^[116], führte die Reaktion von [Ni(bmmp-daco)] (N,N'-bis(dimethyl)mercaptopropyldiazacyclooctannickel(II)), **18**^[451], mit FeBr₂ zu Verbindung **19**, die in 77 % Ausbeute als rotbraunes Pulver isoliert wurde. Die *S*-oxygenierte Variante **21** wurde durch analoges Vorgehen unter Verwendung des Thiolato/Sulfenato-Nickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)*SO*]^[451], (N-dimethylmercaptopropyl-N'-dimethylsulfenatopropyldiazacyclooctan Nickel(II), **20**) erhalten (*s*. Abbildung 7.7). Dieser synthetische Ansatz führte zum ersten heterobimetallischen *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplex **21**, der als braunes Pulver in 72% Ausbeute isoliert wurde. Die Zusammensetzungen von **19** und **21** wurden jeweils durch Elementaranalyse bestätigt (*s*. Experimenteller Teil).



Abbildung 7.7. Synthese des ersten *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexes 21. Die Darstellung der nicht-*S*-oxygenierten Variante erfolgte durch analoges Vorgehen.

Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle wurden in beiden Fällen durch die Diffusion von Diethyletherdampf in gesättigte Acetonitrillösungen bei Raumtemperatur erhalten (Details zur Lösung und Verfeinerung der jeweiligen Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden). Der *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex **21** kristallisiert in der Form dunkelbrauner Stäbchen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (*s.* Abbildung 7.8, rechts). Das Ni-Zentrum ist quadratisch-planar umgeben,

wohingegen das Fe-Zentrum eine pseudo-tetraedrische Geometrie aufweist. Der Ni-Fe-Abstand beträgt 3.508 Å und deutet darauf hin, dass keine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Der nicht-*S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex **19** kristallisiert in der Form roter hexagonaler Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/c$, wobei der {Ni(μ -RS)₂Fe}-Kern eine schmetterlingsartige Struktur mit einem quadratisch-planaren Ni- und einem tetraedrischen Fe-Zentrum aufweist (Abbildung 7.8, rechts). Der beobachtete Ni-Fe-Abstand beträgt 3.074 Å und ist somit kürzer als in **21**, deutet aber dennoch auf die Abwesenheit einer Metall-Metall-Bindung hin. Im *S*-oxygenierten Komplex **21** sind die Metallzentren über ein Thiolato-S-Atom und die Sulfenato-SO-Einheit verbrückt, wobei das O-Atom durch das Fe-Zentrum koordiniert wird (d(Fe1-O1) = 2.012(3) Å).



Abbildung 7.8. Molekülstrukturen von **21** (links) und **19** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å) für **21**: Fe1–Ni1 = 3.508, S1–O1 = 1.562(2), Fe1–O1 = 2.012(3); für **19**: Fe1–Ni1 = 3.074, Fe1–S1 = 2.4034(6), Fe1–S2 = 2.4100(7).

Bemerkenswert hierbei ist, dass die einzige weitere literaturbekannte, synthetische Verbindung, in der eine Sulfenatogruppe über das O-Atom an ein Metallzentrum gebunden ist, ein einkerniger Cobaltkomplex ist, der von Jackson und Rahman berichtet wurde (*s.* Abbildung 7.4).^[448] Im homobimetallischen Dieisendithiolatokomplex von Darensbourg et al. sind beide Metallzentren über die Thiolato- bzw. Sulfenato-S-Atome verbrückt (κ -S-Koordination), wobei das O-Atom der Sulfenatogruppe nicht als Bindungspartner involviert ist.^[437] Im vorliegenden heterobimetallischen Fall zeigen DFT-Berechnungen (*s.* u.) jedoch, dass ein hypothetisches κ -S-Isomer der Verbindung **21**, in dem die Sulfenatogruppe beide Metallzentren über das S-Atom verknüpft, kein energetisches Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt (*s.* Abbildung 7.9 und Anhang A.4.2).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex **21** die erste bioinspirierte Verbindung ist, die das postulierte Bindungsmuster der Sulfenatspezies in der vollständig oxidierten *Re* SH widerspiegelt^[131]. Damit wird nachgewiesen, dass eine solche Konfiguration der Sulfenateinheit in einem heterobimetallischen System grundsätzlich stabilisiert werden kann.



Abbildung 7.9. Vergleich des Koordinationsmodus der verbrückenden Sulfenateinheit in **21**, einem hypothetischen κ -S-Isomer (welches DFT-Berechnungen zufolge jedoch keine Minimumstruktur auf der Potentialhyperfläche darstellt) sowie in dem homobimetallischen Thiolato/Sulfenato-[FeFe]-Komplex nach Weigand und Darensbourg, dessen Sulfenatoligand κ -S koordiniert ist.^[435–438]

7.2.2 Elektrochemische Untersuchung

19 und **21** wurden elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Die CVs beider Komplexe (*s*. Anhang A.3.3 Abbildung A.142)*, zeigen mehrere Elektrodenprozesse, die die vielfältige und bereits gut untersuchte Redoxchemie von verwandten einkernigen Nickelthiolatkomplexen widerspiegeln.^[445,451] Neben irreversiblen, höchstwahrscheinlich S-zentrierten oxidativen Prozessen, wird die reversible Reduktion des Ni-Zentrums im nicht-*S*-oxygenierten [NiFe]-Komplex **19** bei $E_{1/2}(Ni^{+II/+I}) = -2.52$ V und im *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplex **21** bei $E_{1/2}(Ni^{+II/+I}) = -2.49$ V beobachtet. Im Vergleich zu den einkernigen Nickelvorläuferverbindungen, bei denen die Reduktion des Ni-Zentrums bei $E_{1/2}(Ni^{+II/+I}) = -2.67$ V ([Ni(bmmp-daco)*SO*], **20**) erfolgt^[451], sind die Potentiale des Ni^{+II/+I}-Redoxpaars in **19** und **21** zu weniger kathodischen Potentialen in der Reihenfolge [Ni(bmmp-daco)] > [Ni(bmmp-daco)*SO*] > **19** > **21** verschoben.

Die elektrochemische Untersuchung der Verbindungen **19** und **21** zeigt also, dass die Elektronendichte am Ni-Zentrum in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Dieser Trend ist insgesamt ein Hinweis darauf, dass die FeBr₂-Untereinheit als Lewis-Säure agiert und so die Elektronendichten des Ni-Zentrums und somit auch der Sulfenateinheit moduliert.

7.2.3 Aufklärung der elektronischen Strukturen

Die ¹H-NMR-Spektren von **19** und **21** in Methanol- d_4 zeigen breite Ressonanzen, die darauf hindeuten, dass beide Komplexe paramagnetisch sind (*s.* Anhang, Abbildung A.56 u. Abbildung A.57). Tatsächlich ergab die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität in Methanol- d_4 nach Evans^[381,382] bei Raumtemperatur ein effektives magnetisches Moment für **19** und **21** von 4.9 μ_B , was jeweils auf einen S = 2 Grundzustand hinweist. Dieser Befund wurde durch SQUID-Experimente unterstützt,[†] die ein temperaturabhängiges effektives magnetisches Moment von ca. 4.9 μ_B oberhalb von 50 K für beide Komplexe ergaben (Abbildung 7.10).

^{*}Jeweils in Acetonitril; 0.1 M [*n*BuN₄][PF₆] als Leitsalz; alle Potentiale beziehen sich auf das Cp₂Fe^{0/+1}-Redoxpaar, welches als interner Standard verwendet wurde.

⁺Die SQUID- sowie ⁵⁷Fe-Mößbauerexperimente wurden von Dr. Eckhard Bill mit Unterstützung von Bernd Mienert (Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim a. d. Ruhr) ausgeführt.



Abbildung 7.10. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments $\vec{\mu}_{eff}$ im Festkörper von Verbindung **19** (blau) und **21** (rot). Experimentelle Daten der SQUID-Messungen von **19** und **21** sind als Symbole dargestellt. Die roten Kurvenanpassungen stellen Simulation des Spin-Hamilton-Operators dar für S = 2 mit den folgenden Parametern: $D = 3.9 \text{ cm}^{-1}$, E = 0, durchschnittlicher g-Wert $\langle g \rangle = 2.0$ für **19** sowie $D = 6.5 \text{ cm}^{-1}$, E = 0, durchschnittlicher g-Wert $\langle g \rangle = 2.1$ für **21**. Das lokale Maximum der experimentellen Daten von **21** bei tiefen Temperaturen wird durch schwache intermolekulare Spinkopplung hervorgerufen und mit $2zJ = 8 \text{ cm}^{-1}$ in die Kurvenanpassung einbezogen.

Darüber hinaus zeigten 57Fe-Mößbauerspektren in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes eine große Isomerieverschiebungen von $\delta = 0.91$ mm s⁻¹ mit einer ausgeprägten Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.10 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ für **19** sowie $\delta = 0.85 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ und $\Delta E_Q = 2.95 \text{ mm s}^{-1}$ für **21** (s. Abbildung 7.11). Dies weist eindeutig auf Fe(II) *high-spin* Zentren in beiden Komplexen hin.^[398,399] Die Isomerieverschiebungen der Komplexe **19** und **21** sind in der selben Größenordnung wie die Werte tetraedrischer { $Fe(II)S_4$ }-Zentren in biologisch relevanten [Fe_xS_y]ⁿ-Clustern, für die Isomerieverschiebungen von ca. 0.62 - 0.72 mm s^{-1} beobachtet wurden (s. Anhang).^[400] Die Isomerieverschiebungen der Komplexe **19** ($\delta = 0.91 \text{ mm s}^{-1}$) und **21** ($\delta = 0.85 \text{ mm s}^{-1}$) sind jedoch etwas größer als die der biologischen [Fe_xS_y]ⁿ-Cluster. Da die Isomerieverschiebung umgekehrtproportional mit der durchschnittlichen Kovalenz der Fe-Ligand-Bindung und noch besser mit der durchschnittlichen Bindungslänge der Fe-Ligand-Bindungen korreliert,^[398,399,452] können die größeren Isomerieverschiebungen in 19 und 21 mit einem geringeren kovalenten Charakter insbesondere der Fe-Br-Bindungen im Vergleich zu Fe-S-Bindungen in den biologischen [Fe_xS_v]ⁿ-Clustern erklärt werden. Besonders hervorzuheben ist jedoch, dass die Oxygenierung eines Thiolat-S-Atoms in 21 zu einer deutlichen Veringerung der Isomerieverschiebung von $0.06 \,\mathrm{mm}\,\mathrm{s}^{-1}$ im Vergleich zu 19 führt. Bemerkenswert hierbei ist, dass O-Liganden im Sinne des HSAB-Prinzips^[62] gewöhnlicherweise härter als S-Liganden sind und deshalb eine größere Isomierieverschiebung verursachen.^[398,399] Das gegenteilige Ergebnis im Fall des S-oxygenierten Komplex 21 spiegelt demnach einen hohen kovalenten Charakter der (Sulfenat-)O-Fe-Bindung wider (vgl. auch die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen, s. u.).



Abbildung 7.11. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren von **19** (rot) und **21** (blau) im Festkörper, die bei T = 80 K und ohne anliegendes externes Magnetfeld aufgenommen wurden. Symbole: experimentelle Daten; farbige Linien: Lorentz-Kurvenanpassungen von Quadroupoldubletts (Parameter für die Kurvenanpassung sind dem Text zu entnehmen).

Insgesamt ergab die Aufklärung der elektronischen Strukturen, dass die Metallzentren der beiden Komplexe **19** und **21** als *low-spin* Ni(II) und *high-spin* Fe(II) beschrieben werden können, was mit den röntgenographisch beobachteten Koordinationsgeometrien übereinstimmt und auch die mutmaßliche Konfiguration in der *Re* SH (Ni(III)Fe(II), *low-spin*) teilweise widerspiegelt.

7.2.4 DFT-Berechnungen

Diese experimentellen Befunde wurden durch DFT-Berechnungen untermauert (Details der Berechnungen *s*. Anhang A.4.2)⁺, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ebenfalls auf einen Grundzustand von S = 2 für **19** und **21** schließen lassen. Die LUMOs (*lowest unoccupied molecular orbitals*) beider Komplexe besitzen antibindenden Charakter und lassen sich näherungsweise als Linearkombination aus dem $d_{x^2-y^2}$ Orbital des Ni-Zentrums sowie den *p*-Orbitalen der N₂S₂-Ligandumgebung beschreiben. Die HOMOs (*highest occupied molecular orbitals*) von **19** und **21** sind einfach besetzte SOMOs (*singly occupied molecular orbitals*), die einen hohen *d*-Orbital-Charakter des Fe-Zentrums besitzen (*s*. Abbildung 7.12 u. Abbildung 7.13).

Um weitere Einblicke in die reversible Cystein-S-Oxygenierung in *Re* SH zu erhalten, wurde die Bindungssituation der SO-Einheit in Komplex **21** näher untersucht: Die berechnete *mayer bond order* (MBO)^[453,454] von 1.14 deutet auf einen geringen Doppelbindungscharakter hin (MBO der S-O Bindung in [Ni(bmmp-daco)SO] = 1.52) und die Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (*natural bond orbital* (NBO))^[455–457] lässt auf eine σ -Bindung schließen. Damit übereinstimmend ergab die Einkristallröntgenstruk-

⁺Die DFT-Berechnungen wurden von Dr. Tibor Szilvási (Budapest University of Technology and Economics) ausgeführt.



Abbildung 7.12. Berechnete Grenzorbitale des nicht-*S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexes **19**: LUMO links, SOMO rechts.



Abbildung 7.13. Berechnete Grenzorbitale des *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexes 21: LUMO links, SOMO rechts.

Tabelle 7.1. Ergebnisse der DFT-Berechnungen zum Bindungscharakter der Sulfenat-S-O-Einheit in 21 imVergleich zu [Ni(bmmp-daco)SO] und 19.

Verbindung	MBO	MBO	MBO	NPA Ladung	NPA Ladung	
	Fe-O	Fe-S	S-O	0	S(O)	S
[Ni(bmmp-daco)SO]	_	_	1.52	-0.94	0.93	0.12
21	0.64	0.43	1.34	-0.84	0.90	0.06
19	_	0.43	-	_	0.12	0.12

turanalyse, dass die Bindung zwischen den Sulfenato-S- und -O-Atomen von Verbindung **21** im Vergleich zum Edukt länger ist (d(S1-O1) = 1.562(2) Å in **21** und d(S1-O1) = 1.562(2) Å in [Ni(bmmp-daco)SO] (**20**)), was eine geringere Bindungsordnung der Sulfenatogruppe nahelegt. Darüber hinaus ergab die NBO-Analyse, dass die SO-Bindung in **21** im Vergleich zu [Ni(bmmp-daco)SO] (**20**) stärker polarisiert ist. Diese Beobachtungen können durch die O-Koordinierung des Sulfenatoliganden an das Fe-Zentrum erklärt werden, die die SO-Bindung polarisiert und schwächt. Dieser Effekt könnte während der O₂-Detoxifizierung durch die *Re* SH für den letzten Schritt der Sulfenat-Deoxygenierung wichtig und damit eine Vorraussetzung für die Wiederherstellung der katalytischen Umsetzung von Diwasserstoff sein.^[131]

7.2.5 Schwingungsspektroskopische Studien

Die Schwingungsspektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Aufklärung struktureller und elektronischer Eigenschaften von Hydrogenase (H2ase)n. Bisher wurden jedoch noch keine zielführenden Ansätze zur direkten Beobachtung von oxygenierten Cysteinen in [NiFe]-H2asen etabliert. Um geeignete spektroskopische Merkmale für solche Studien zu identifizieren wurde auch der ¹⁸O-isotopenmarkierte S-oxygenierte [NiFe]-Komplex [Ni(bmmp-daco)S¹⁸O]FeBr₂ 23 synthetisiert (s. Experimenteller Teil). Wie bei anderen Fe- oder Ni-Sulfenatokomplexen, [128,434,445,458] zeigt das IR-Spektrum von 21 im Festkörper eine charakteristische Bande bei 881 cm $^{-1}$, die im Fall des nicht-S-oxygenierten Komplexes 19 nicht beobachtet wird (s. Abbildung 7.14, A, blau und schwarz). Des Weiteren ist diese Bande im Spektrum des ¹⁸O-markierten [NiFe]-Komplex 23 um etwa 34 cm $^{-1}$ zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben (s. Abbildung 7.14, A, rot). Diese ¹⁸O-Isotopenverschiebung stimmt mit den DFT-Berechnungen ($\Delta \tilde{\nu}(SO)_{DFT}$ = 31 cm⁻¹) sowie Beobachtungen für verwandte S-oxygenierten Ni-Komplexe^[445,451,459] überein. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde diese Bande der Sulfenato-SO-Streckschwingung zugeordnet. Interessanterweise zeigen beide Isotopologe des einkernigen Thiolato-/Sul-fenato-Nickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)SO] höhere Frequenzen als die korrespondierenden heterobimetallischen [NiFe]-Komplexe ($\tilde{\nu}(S^{16}O) = 928 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}(S^{18}O) = 897 \text{ cm}^{-1}$). Diese Beobachtung bestätigt eine schwächere SO-Bindung in Komplex 21 (s. o.) und zeigt, dass die SO-Streckschwingung ein wertvolles spektroskopisches Merkmal zur Bewertung relativer Bindungslängen und -stärken von (metallgebundenen) Sulfenatgruppen ist. Daher könnte die von theoretischen Berechnungen unterstützte Analyse dieser Schwingungsmoden dazu beitragen, mögliche Sulfenatisomere der Re SH zu identifizieren und zu charakterisieren.^[131]

Während die SO-Streckschwingung kleiner Komplexe mittels gewöhnlicher IR-Spektroskopie gut detektiert werden kann, ist die Anwendung dieser Technik auf große Proteine meist durch starke Beiträge anderer Signale eingeschränkt. Im Gegensatz dazu können durch die Resonanz-Raman (RR)-Spektroskopie gezielt Schwingungsmoden eines in eine makromolekulare Matrix eingebetteten Chromophors detektiert werden, z.B. solche des aktive Zentrums von H₂asen.^[460,461] Deshalb wurden die Modellkomplexe **19, 21** und **23** auch mit dieser Methode untersucht,[†] wobei eine Anregungswellenlänge von 514 nm verwendet wurde. In Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Daten zeigen die RR-Spektren der *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexe ausgeprägte Banden

⁺Die RR-Spektren wurden von Stefan Wahlefeld (Technische Universität Berlin) aufgenommen und prozessiert.



Abbildung 7.14. Schwingungsspektren (A: IR, B: RR) von [Ni(bmmp-daco)]FeBr₂ **19** (schwarz), [Ni(bmmp-daco)*SO*]FeBr₂ **21** (blau) und [Ni(bmmp-daco)*S*¹⁸*O*]FeBr₂ **23** (rot). Alle Spektren sind basislinienkorrigiert.
bei ca. 877 cm⁻¹ (¹⁶O-markiert, *s*. Abbildung 7.14, B, blau) bzw. 847 cm⁻¹ (¹⁸O-markiert, *s*. *s*. Abbildung 7.14, B, rot). Diese Beobachtung veranschaulicht, dass RR-Spektroskopie in der Lage ist, gezielt SO-Streckschwingungen von metallgebundenen Sulfenaten in einer dem aktiven Zentrum von [NiFe]-H₂asen nachempfundenen Koordinationsumgebung zu detektieren. Darüber hinaus zeigt ein aus den RR-Signaturen der ¹⁶O- und ¹⁸O-markierten Komplexe berechnetes Differenzspektrum Banden unterhalb von 400 cm⁻¹, die vermutlich Normalmoden mit Anteilen von Fe-O-Koordinaten widerspiegeln (*s*. Abbildung 7.15). Es ist zu erwarten, dass diese schwingungsspektroskopischen Merkmale gegenüber kleinen Veränderungen der Metall-Ligand-Wechselwirkung sehr empfindlich sind. Somit stellen diese weitere wichtige Ansatzpunkte zur spektroskopischen Charakterisierung metallgebundener Sulfenate in *Re* SH oder ähnlichen Enzymen dar.



Abbildung 7.15. RR-Spektren von [Ni(bmmp-daco) $S^{16}O$ FeBr₂] (**21**, blau, oben) und [Ni(bmmp-daco) $S^{18}O$ FeBr₂] (**23**, rot, Mitte) sowie das Differenzspektrum **21** - **21** (schwarz, unten). Die S¹⁶O (blau) und S¹⁸O (rot) Spektren wurden vor der Subtraktion jeweils auf die Bande bei $\nu = 765 \text{ cm}^{-1}$ normiert.

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde der erste *S*-oxygenierte heterobimetallische [NiFe]-Komplex **21** als strukturelles und spektroskopisches Modell für das *S*-oxygenierte aktive Zentrum der NAD⁺-reduzierenden [NiFe]-H₂ase aus *Ralstonia eutropha* vorgestellt. Untersuchungen mittels Einkristallröntgendiffraktometrie, Schwingungsspektroskopie und DFT-Berechnungen ergaben, dass die Sulfenatogruppe eine eher schwache und polare SO-Bindung besitzt und über das O-Atom an das Fe-Zentrum gebunden ist. Dies stimmt mit dem Strukturvorschlag für das aktive Zentrum der *S*-oxygenierten *Re* SH überein.^[131] Die Kombination von biomimetischer Modellierung und schwingungsspektroskopischen Methoden stellt eine fundamentale Grundlage für die Konzeptionierug und Interpretation zukünftiger Untersuchungen dieses Enzyms dar. Dieser Ansatz erlaubt einen direkten schwingungsspektroskopischen Vergleich des biomimetischen Modellkomplexes mit Sulfenatintermediaten der *Re* SH. Dadurch wird die direkte Untersuchung *S*-oxygenierter Cysteinate sowie ihrer Rolle im Rahmen der O₂-toleranten Umsetzung von Diwasserstoff ermöglicht. Darüber hinaus wird Verbindung **21** als Ausgangspunkt für zukünftige Untersuchungen zur strukturellen und funktionalen Modellierung biologisch relevanter *S*-Oxygenierungen dienen.

8 Versuche zur Darstellung S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen

8.1 Vorbemerkungen

Ausgehend von dem oben diskutierten ersten Beispiel eines S-oxygenierten [NiFe]-Komplexes 21 sollten nun durch die Einführung von Carbonyl- oder Cyanidliganden am Eisenzentrum mit dem aktiven Zentrum der [NiFe]-H₂ase strukturell enger verwandte S-oxygenierte Modellverbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Für die modulare Synthese der [NiFe]-Komplexe wurde das Dicarbonylcyclopentadienyleisen(II) (Fp)-THF-Addukt^[462] als Eisenbaustein verwendet. Das Fp-THF-Addukt und verwandte Eisenvorläuferverbindungen werden seit langem in der Modellierung des aktiven Zentrums der [NiFe]-H₂ase eingesetzt^[53,104,106]: einerseits sind das Fp-Kation und seine Derivate synthetisch leicht zugänglich und können durch die Wahl der Gegenionen und in der Zahl der Carbonyl- und Cyanidliganden variiert werden; andererseits konnten Darensbourg et al. in frühen Untersuchungen zeigen, dass das $[Fe(Cp)(CO)_x(CN)_y]$ -Motiv in seiner elektronischen Struktur und seinen schwingungsspektroskopischen Éigenschaften dem aktiven Zentrum der [NiFe]-H2ase sehr ähnlich ist.^[110,463] Darüber hinaus zeigten Artero und Fontecave, dass [CpFe(CO)2]-basierte Eisenbausteine aktive Elektrokatalysatoren für die Reduktion von Protonen sind.^[111] Prominente Beispiele für den erfolgreichen Einsatz des Fp-Kations in der Synthese von [NiFe]-H2ase-Modellverbindungen sind der erste funktionelle biomimetischen [NiFe]-Komplex von Artero im Jahr 2010^[114] und neuere Arbeiten von Darensbourg et al.^[119] bzw. DuBoc und Mitarbeitern^[118] (s. Kapitel 3.1).

8.2 Synthese und Charakterisierung nicht-S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen

Um eine verlässliche Syntheseroute für die Darstellung der *S*-oxygenierten [NiFe]-Zielverbindung zu etablieren, wurde zunächst der synthetische Zugang zu nicht-*S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexen unter Verwendung des Fp-THF-Adduktes^[462] (mit BF₄⁻-Anion, Syntheseroute A, *s*. Abbildung 8.1 u. Kapitel 8.2.1) bzw. FpI (Syntheseroute B, *s*. Abbildung 8.2 u. Kapitel 8.2.5) als Eisenbausteine sowie den Nickelvorläuferverbindungen [Ni(pda-bme)] **13** und [Ni(bmmp-daco)] **18** untersucht.



Abbildung 8.1. Syntheseroute A unter Verwendung des Fp-THF-Adduktes als Eisenbaustein zur Darstellung von Dicarbonyl- und Monocarbonyl-[NiFe]-Komplexen.



Abbildung 8.2. Syntheseroute B unter Verwendung von Fpl als Eisenbaustein zur Darstellung von Monocarbonyl-[NiFe]-Komplexen.

8.2.1 Syntheseroute A, Schritt 1 mit Fp[BF4] als Eisenbaustein

Die mit publizierten Syntheserouten^[104,114,119] verwandten Reaktionen zwischen Fp[BF₄] und [Ni(pda-bme)] **13** bzw. [Ni(bmmp-daco)] **18** führten in Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel unter Lichtausschluss innerhalb von 90 Minuten zu den heterodimeren Verbindungen **24** bzw. **25**, die jeweils in guten Ausbeuten ($\eta = 83\%$ (**24**) bzw. $\eta = 82\%$ (**25**)) als rote Feststoffe isoliert werden konnten (*s*. Abbildung 8.3). Beide Verbindungen wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallröntgendiffraktomerie vollständig charakterisiert und eindeutig als die angestrebten Zielverbindungen identifiziert.



Abbildung 8.3. Erster Schritt der Syntheseroute A: Darstellung der Dicarbonyl-[NiFe]-Komplexe 24 bzw. 25.

8.2.2 Charakterisierung von 24 und 25

IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchung von 24 und 25

Die ATR-IR-Spektren beider Komplexe **24** bzw. **25** zeigen im pulverförmigen Festkörper jeweils zwei starke Banden bei $\tilde{\nu}(CO) = 2036$ und 1973 cm⁻¹ (**24**) bzw. $\tilde{\nu}(CO) = 2028$ und 1977 cm⁻¹ (**25**) und liegen damit im für C-O-Streckschwingungen von terminal gebundenen CO-Liganden typischen Bereich (*s*. Anhang A.1.3, Abbildungen A.111 u. A.112). Im Vergleich zum Fp-Startmaterial ($\tilde{\nu}(CO) = 2066$ und 2015 cm⁻¹) sind die C-O-Streckschwingungen leicht zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, was jeweils auf eine Koordination des jeweiligen Nickelbausteins durch das Eisenzentrum hindeutet. Ähnliche Wellenzahlen für die C-O-Streckschwingungen wurden auch im strukturell eng verwandten [NiFe]-Komplex von Darensbourg et al. ($\tilde{\nu}(CO) = 2044$, 1999 cm⁻¹) beobachtet.^[119]

In den HR-ESI-Massenspektren der Verbindungen 24 und 25 werden Fragmentierungsmuster beobachtet, die jeweils heterodimeren [NiFe]-Komplexen mit zwei Carbonylliganden entsprechen (*s.* Tabelle 8.1 und Anhang A.1.3, Abbildungen A.122 bzw. A.123). Außerdem zeigen die HR-ESI-Massenspektren, dass in 24 und 25 relativ labile

Tabelle 6.1. HR-ESI-MS-Fragmente der Verbindungen 24 und 24.				
Verbindung	Fragment	m/z (Int.) exp.	m/z ber.	
24	[M-2CO] ⁺ [M] ⁺ [M-CO] ⁺	427.0467 (100%) 483.0364 (20%) 455.0415 (< 5%)	427.0470 483.0368 455.0419	$\begin{array}{l} [C_{16}H_{29}FeN_2NiS_2]^+ \\ [C_{18}H_{29}FeN_2NiO_2S_2]^+ \\ [C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+ \end{array}$
25	[M-2CO] ⁺ [M] ⁺ [M-CO] ⁺	467.0771 (100%) 523.0670 (60%) 495.0721 (5%)	467.0783 523.0681 495.0732	$\begin{array}{l} [C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+ \\ [C_{21}H_{33}FeN_2NiO_2S_2]^+ \\ [C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+ \end{array}$

Fabelle 8.1. HR-ESI-MS-Fragmente der Verbindungen 24 und 24

Carbonylliganden vorliegen, die zu der Beobachtung der [M-CO]⁺- und [M-2CO]⁺-Fragmentionen führen. Dies spiegelt die für diese Verbindungsklasse typischen Fragmentierungsmuster wider (vgl. Literatur^[114,119]).

NMR-spektroskopische Untersuchung von 24 und 25

Die ¹H-NMR-Spektren beider Komplexe **24** bzw. **25** in DCM-*d*₂ zeigen stark verbreiterte Resonanzen im Bereich von δ = ca. 1 - 5 ppm (*s.* Anhang A.1.3, Abbildungen Abbildung A.58 u. Abbildung A.66). Entgegen der ersten Vermutung, die Verbindungen könnten paramagnetisch sein, wurden Signale u. a. in ¹³C-NMR-Spektren (*s.* u. und Anhang A.1.3) beobachtet, die bei paramagnetischen Verbindungen unter Verwendung von Routine-Pulssequenzen gewöhnlicherweise aufgrund zu schneller Relaxationszeiten nicht zu beobachten sind.^[389,464] Daher handelt es sich vermutlich um dynamische Prozesse, die in den ¹H-NMR-Spektren von **24** bzw. **25** zu einer Signalverbreiterung führen. Um diese Hypothese zu untersuchen wurden temperaturabhängige ¹H-NMR-(VT-¹H-NMR)-Experimente im Bereich von T = 193 - 293 K durchgeführt. Für **24** konnte im angegebenen Temperaturbereich keine Veränderung der Signale beobachtet werden (*s.* Anhang A.1.3, Abbildungen A.59 u. A.67). Die dynamischen Prozesse sind also im Vergleich zur Zeitskala des Experimentes bei T = 193 - 293 K schnell. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die energetische Barriere dieser dynamischen Prozesse klein sein muss.

Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **24** und **25** deuten aufgrund der jeweiligen Anzahl von Signalen bei 293 K auf eine niedrige Symmetrie hin. Unter Zuhilfenahme der 2D-NMR-Spektroskopie konnten die beobachteten Resonanzen den entsprechenden Kohlenstoffatomen im jeweiligen N₂S₂-Ligandrückgrat bzw. dem Cp-Liganden (δ = 87.3 ppm (**24**) bzw. 87.5 ppm (**24**)) zugeordnet werden (*s*. Anhang A.1.3, Abbildungen A.60 u. A.68). Außerdem sind für **24** bei δ = 212.4 und 212.3 ppm die Resonanzen der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome zu beobachten (*s*. Experimenteller Teil u. Anhang A.1.3, Abbildung A.60).

Röntgenographische Untersuchung von 24 und 25

Von beiden Verbindungen **24** und **25** wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle gezüchtet (s. Experimenteller Teil u. Anhang A.2.3). Die Röntgenstrukturanalyse zeigt in beiden Fällen heterobimetallische, zweikernige [NiFe]-Komplexe mit je einem [BF₄]⁻-Anion (s. Abbildungen 8.4 und 8.5). Die Metallzentren der [NiFe]-Komplexe sind jeweils über ein Thiolat-S-Atom miteinander verbrückt. Das Nickelzentrum ist jeweils quadratisch-planar vom jeweiligen N₂S₂-Ligandrückgrat umgeben; das Eisenion zeigt eine klavierstuhlartige Koordinationsgeometrie mit einem η^5 -gebundenen Cp-Liganden sowie zwei Carbonylliganden. Die Ni1…Fe1-Abstände sind mit ca 3.8 (**24**) bzw. ca 3.6 Å (**25**) ähnlich groß wie im von Darensbourg et al. beschriebenen, strukturell eng verwandten [NiFe]-Komplex (d(Ni1...Fe1) = 3.9 Å).^[119] Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch in **24** und **25** keine Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Die Fe-S Abstände (d(Fe1-S1) = 2.2994(7) Å (**24**) und d(Fe1-S1) = 2.3176(18) Å (**25**)) sind ähnlich im Vergleich zu einer Reihe von Fp-Derivaten mit Schwefelliganden.^{[449,465–468]†} In der asymmetrischen Einheit von **25** sind darüber hinaus zwei Dia-

⁺Ausgewählte Beispiele für [CpFe(CO)₂L]: mit L = EtS⁻: d(Fe1-S1) = 2.296 Å^[465], L = Dibenzothiophen (DBT): d(Fe1-S1) = 2.289 Å^[466], L = Me₃SiCCS⁻: d(Fe1-S1) = 2.3092 Å^[467], L = Ph₃SiS⁻ und iPr₃SiS⁻: d(Fe1-S1) = 2.320(1) bzw. 2.097(2) Å^[467] und L = 1,4-MeDBT: d(Fe1-S1) = 2.3101(19) Å^[468]

stereomere zu beobachten. Die Diastereomere unterscheiden sich in der Ausrichtung der [FeCp(CO)₂]-Untereinheit bzgl. der Ebene, die durch das N₂S₂-Ligandrückgrat des Nickelions aufgespannt wird. Da für die beiden Isomere kein doppelter Signalsatz im ¹³C-NMR-Spektrum zu beobachten ist (*s.* o.), wird dies als weiterer Hinweis darauf gewertet, dass im Gegensatz zum Festkörper, die Isomere in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen, was zu den im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten breiten Signalen aufgrund von dynamischen Prozessen führt. Eine ebenfalls mögliche (zufällige) Isochronie aller Resonanzen der beiden Diastereomere kann hier allerdings durch mangelnde Differenzierbarkeit nicht ausgeschlossen werden. Da die Einkristallstrukturen insgesamt durch je ein [BF₄]⁻-Anion auf kationische [NiFe]-Komplexe hinweisen, lässt dies aufgrund der beobachteten Koordinationsgeometrien formal jeweils auf Ni(II)- und Fe(II)-Zentren schließen.



Abbildung 8.4. Molekülstruktur von **24** im Kristall (triklin, $P\overline{1}$, R1 = 0.0343, wR2 = 0.0925, GooF = 1.030). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sowie das BF_4^- -Anion sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å): Ni1…Fe1 = ca 3.8, Fe1-S1 = 2.2994(7). Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden.



Abbildung 8.5. Molekülstrukturen beider Isomere von **25** im Kristall (triklin, $P\bar{1}$, R1 = 0.0709, wR2 = 0.20962, GooF = 1.040). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome, ein co-kristallisiertes Acetronitrilmolekül sowie die beiden BF_4^- -Anion sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände (Å): Ni1…Fe1 = ca 3.6, Fe1-S1 = 2.3176(18). Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden.

⁵⁷Fe-Mößbauer-spektroskopische Untersuchung von 25

Zur Bestimmung des Oxidationszustandes des Fe-Zentrums in **25** wurde ein Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum aufgenommen (s. Abbildung 8.6). An die experimentellen Daten kann eine Lorentz-Kurvenanpassung für ein Quadrupoldublett mit moderater Isomerieverschiebung von $\delta = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$ und moderater Quadrupolaufspaltung von ΔE_Q = 1.77 mm s⁻¹ vorgenommen werden, was - wie bereits in der Diskussion der Einkristallstruktur vermutet - auf ein *low-spin*-Fe(II)-Ion hindeutet.^[398,399] Im Vergleich zum Startmaterial (Fp-Kation laut Casper et al.: $\delta = 0.32 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.2 \text{ mm s}^{-1[469]}$ bzw. laut Kaim et al.: $\delta = 0.21 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.95 \text{ mm s}^{-1[470]}$) ist die Isomerieverschiebung von **25** geringer. Da die Isomerieverschiebung umgekehrt proportional mit der durchschnittlichen Kovalenz der Eisen-Ligand-Bindung korreliert, kann der niedrigere Wert für die Isomerieverschiebung in **25** mit einem höheren kovalenten Charakter der Fe-S- im Vergleich zur Fe-O-Bindung im Startmaterial erklärt werden.^[398,399,452] Dies steht mit dem generell weicheren Charakter von S-basierten im Vergleich zu O-basierten Ligander



Abbildung 8.6. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum von **25** im Festkörper, das bei T = 80 K und ohne anliegendes externes Magnetfeld aufgenommen wurde. Symbole: experimentelle Daten; rote Linie: Lorentz-Kurvenanpassung des Quadroupoldubletts.

8.2.3 Syntheseroute A, Schritt 2: Bestrahlungsexperimente mit UV-Licht

In einem zweiten Schritt konnten, ähnlich dem von Artero^[114] und Darensbourg^[119] beschriebenen Vorgehen, die Komplexe **24** und **25** in DCM als Lösungsmittel durch 24stündige Bestrahlung mit UV-Licht (Heraeus Noblelight HPK 125 W UV-Lampe (λ_{max} = 365 nm)) und Substitution eines Carbonylliganden gegen eine zweite verbrückende Thiolatfunktion in die Komplexe **26** bzw. **27** mit [Ni(µ-SR)₂Fe]-Kern überführt werden (*s*. Abbildung 8.7 und Experimenteller Teil). Die Ausbeuten des zweiten Syntheseschritts sind sehr gut ($\eta = 99\%$ (26) bzw. $\eta = 90\%$ (27)), so dass die Monocarbonylkomplexe insgesamt in moderaten bis guten Gesamtausbeuten dargestellt werden konnten (η_{ges} = 82% (26) bzw. $\eta_{ges} = 74\%$ (27)). Die Komplexe 26 bzw. 27 sind lichtunempfindlich und wurden ebenfalls mittels IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Einkristallröntgendiffraktomerie vollständig charakterisiert und eindeutig als die angestrebten Zielverbindungen identifiziert (*s*. Experimenteller Teil sowie Anhang A.1.3 und A.2.3).



Abbildung 8.7. Zweiter Schritt der Syntheseroute A: Darstellung der Monocarbonyl-[NiFe]-Komplexe 26 bzw. 27 durch 24-stündige Photolyse der Dicarbonyl-[NiFe]-Komplexe 24 bzw. 25.

8.2.4 Charakterisierung von 26 und 27

IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchung

In den ATR-IR-Spektren von **26** und **27** im Festkörper sind im Gegensatz zu den Vorläuferverbindungen **24** und **25** jeweils nur noch eine starke Bande bei $\tilde{\nu}(CO) = 1937$ (**26**) bzw. 1928 (**27**) cm⁻¹ zu beobachten (*s*. Anhang A.1.3, Abbildungen A.113 u. A.114). Außerdem sind diese C-O-Streckschwingungen im Vergleich zu **24** und **25** zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben, was auf die Koordination eines weiteren verbrückenden Thiolat-S-Atoms am Fe-Zentrum hindeutet. Die für **26** und **27** beobachteten C-O-Streckschwingungen sind mit den in der Literatur beschriebenen Werten für strukturell eng verwandte Komplexe ($\tilde{\nu}(CO) = 1930^{[114,119]}$ bzw. $1929^{[118]}$ cm⁻¹) ähnlich. Darüber hinaus spiegeln die C-O-Streckschwingungen in **26** bzw. **27** die Frequenzen des Carbonylliganden im aktiven Zentrum der [NiFe]-H₂ase im Ni-SI_a-Zustand wider ($\tilde{\nu}(CO) = 1927 - 1947$ cm⁻¹).^[53]

Die HR-ESI-Massenspektren von **26** und **27** zeigen ein ähnliches Fragmentierungsmuster, wie es auch schon für die Vorläuferverbindungen **24** und **25** beschrieben wurde (s. Tabelle 8.2 und Anhang A.1.3, Abbildungen A.124 u. A.125).

Verbindung	Fragment	m/z (Int.) exp.	m/z ber.	
26	[M-CO] ⁺ [M] ⁺	427.0466 (100%) 455.0414 (< 5%)	427.0470 455.0419	$\begin{array}{l} [C_{16}H_{29}FeN_2NiS_2]^+ \\ [C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+ \end{array}$
27	[M-CO] ⁺ [M] ⁺	467.0787 (100%) 495.0736 (< 5%)	467.0783 495.0732	$[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$ $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$

Tabelle 8.2. HR-ESI-MS-Fragmente der Verbindungen 26 und 27.

NMR-spektroskopische Untersuchung

Ferner wurden 26 und 27 in DCM-d₂ NMR-spektroskopisch untersucht: Für 26 und 27 wird in den ¹H- und¹³C-NMR-Spektren jeweils die Hälfte der zu erwartenden Anzahl von Resonanzen beobachtet, was insgesamt auf symmetrische Komplexe hindeutet (s. Experimenteller Teil und Anhang A.1.3). Für beide Komplexe 26 und 27 wird die Resonanz des Cp-Liganden bei ähnlichen chemischen Verschiebungen beobachtet ($\delta = 4.70$ (26) bzw. 4.61 (27) ppm). Die entsprechenden Resonanzen der ¹³C-Kerne sind bei δ = 82.1 (26) bzw. 80.8 (27) ppm zu beobachten. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung von 26 bzw. 27 lieferte Spektren höherer Ordnung. Die Zuordnung der Resonanzen gelang mit Hilfe der H,H-COSY- und HSQC-Korrelations-NMR-Spektroskopie (s. Experimenteller Teil und Anhang A.1.3). Die höhere Ordnung der ¹H-NMR-Spektren lässt auf eine hohe Rigidität im jeweiligen N₂S₂-Ligandrückgrat von **26** bzw. **27** schließen, die dazu führt, dass sich bestimmte Protonen zueinander diastereotop verhalten, was auch zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen führt. Diese Vermutung soll repräsentativ anhand der Methylenprotonen in 3-Position des N,N'-1,5-Diazacyclooctanrings in **27** illustriert werden (s. Abbildung 8.8): Diese Protonen resonieren bei δ = 2.71 bzw. 2.07 ppm. Die Kopplung der Protonen untereinander ist deutlich im H,H-COSY-Korrelationsspektrum sowie die Kopplung zum selben ¹³C-Kern im HSQC-Korrelationsspektrum zu beobachten. Die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen dieser diastereotopen Protonen kann ferner, wie die Einkristallstrukturanalyse zeigt (s. u.), mit einer unterschiedlichen räumlichen Nähe zu den Metallzentren erklärt werden.



Abbildung 8.8. Diastereotope Protonen in 3-Position des rigiden N, N'-1,5-Diazacyclooctanrings in **27**. Die Diasterotopie wird vmtl. durch das rigide N_2S_2 -Ligandrückgrat verursacht, welches heterotope Seiten der quadratisch-planaren N_2S_2 -Koordinationsebene bzgl. der relativen Orientierung der {CpFeCO}-Einheit zur Folge hat (*s*. Diskussion der Molekülstruktur u.).

Röntgenographische Untersuchungen

Sowohl für **26** als auch für **27** wurden für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle gezüchtet (s. Experimenteller Teil und Anhang A.2.3). Die Molekülstrukturen von **26** und **27** zeigen jeweils zweikernige, heterobimetallische [NiFe]-Komplexe mit schmetterlingsförmigem [Ni(μ-SR)₂Fe]-Kern und jeweils einem [BF₄]⁻-Anion (*s.* Abbildung 8.9, für kristallographische Details *s.* Anhang A.1.3). Die Qualität des Einkristalls von **26** lässt nur eine qualitative Betrachtung zu, weshalb ausgewählte Bindungsabstände nur für **27** diskutiert werden. Der Ni1…Fe1-Abstand in **27** beträgt 3.14 Å. Dies deutet darauf hin, dass in **26** und **27** keine Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Im Vergleich zu strukturell eng verwandten, synthetischen [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexen (*d*(Ni1…Fe1) = 2.88 Å^[118] bzw. 3.02 Å^[119]) ist der Ni-Fe-Abstand in **27** etwas länger, was vmtl. im sterischen Anspruch der α-Methylgruppen des N₂S₂-Ligandrückgrates begründet liegt.



Abbildung 8.9. Molekülstrukturen der Komplexe **26** (links) und **27** (rechts) im Kristall (**26**: monoklin, $P2_1/n$, R1 = 0.1226, wR2 = 0.3495, GooF = 1.115 und **27**: monoklin, $P2_1/c$, R1 = 0.0736, wR2 = 0.1951, GooF = 0.995). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sowie das jeweilige BF₄⁻-Anion sind nicht abgebildet. Ausgewählte Atomabstände für **27** (Å): $d(Ni1\cdots$ Fe1) = ca 3.6, d(Fe1-S1) = 2.3176(18). Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden.

Die in der Interpretation der IR- und NMR-Spektren aufgestellte Vermutung, dass für **26** und **27** *C*_s-Symmetrie sowie eine zweite verbrückende Thiolateinheit unter Verdrängung eines Carbonylliganden am Eisenzentrum vorliegen müssen, wird durch die Einkristallstrukturanalysen bestätigt. Außerdem spiegeln die Molekülstrukturen von **26** und **27** wider, dass die N₂S₂-Liganden mit regidem Kohlenwasserstoffrückgrat zu heterotopen Seiten der quadratisch-planaren N₂S₂-Koordinationsebene bzgl. der relativen Orientierung der {CpFeCO}-Einheit führen. Damit einhergehend ist auch die höhere Ordnung der ¹H-NMR-Spektren und die Beobachtung von diasteromeren Protonen im jeweiligen N₂S₂-Ligandrückgrat. Darüber hinaus deuten die in den Molekülstrukturen von **26** und **27** beobachteten quadratisch-planaren Koordinationsgeometrien der Nickelzentren sowie das [BF₄]⁻-Gegenion insgesamt, wie bereits für **24** und **25** gezeigt, jeweils eine Ni(II)Fe(II) Konfiguration an.

⁵⁷Fe-Mößbauer-spektroskopische und elektrochemische Untersuchung von 27

Um den Oxidationszustand des Eisenzentrums in **27** zu bestimmen, wurde ein Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum aufgenommen (*s.* Abbildung 8.10).[†] An die experimentellen

[†]Die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren wurden von Dr. Eckhard Bill mit Unterstützung von Bernd Mienert (Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim a. d. Ruhr) aufgenommen.

Daten kann eine Lorentz-Kurvenanpassung für ein Quadrupoldublett mit moderater Isomerieverschiebung ($\delta = 0.36 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$) und moderater Quadrupolaufspaltung ($\Delta E_Q =$ 1.77 mm s⁻¹) vorgenommen werden, was - wie bereits in der Diskussion der Einkristallstruktur vermutet - auf ein low-spin-Fe(II)-Ion hindeutet. [398,399] Ein strukturell eng verwandter [NiFe]-Komplex von Artero et al. zeigt ähnliche 57Fe-Mößbauer-Parameter $(\delta = 0.39 \,\mathrm{mm \, s^{-1}})$ und $\Delta E_Q = 1.82 \,\mathrm{mm \, s^{-1}})$.^[118] Im Vergleich zum Dicarbonylkomplex **25** $(\delta = 0.18 \,\mathrm{mm \, s^{-1}})$ ist die Isomerieverschiebung von **27** bei gleichbleibender Quadrupolaufspaltung deutlich größer. Die größere Isomerieverschiebung widerspricht der Erwartung, da dies auf einen im Vergleich zu 25 weniger kovalenten Charakter der Fe-Ligand-Bindungen (bei gleichbleibender Koordinationszahl des Fe-Zentrums) hindeutet. Dieser Widerspruch deckt sich auch nicht mit den kristallographischen Daten, die etwas kürzere Fe-S-Abstände und damit einen - wie zu erwarten - höheren (kovalenten) Bindungscharakter der Fe-S-Bindung in 27 im Vergleich zu 25 anzeigen (d(Fe1-S1) = 2.3092(15) Å und d(Fe1-S1) = 2.2888(15) Å (27) bzw. d(Fe1-S1) = 2.3176(18) Å (25)). Allerdings sei darauf verwiesen, dass 27 nur einen, statt zwei Carbonylliganden besitzt und damit in 27 nur ein π -Akzeptor-Ligand zur Verfügung steht. Dies führt möglicherweise trotz der kürzeren Bindung zwischen dem Fe-Zentrum und dem Carbonylligand (d.h. höherer kovalenter Charakter) in 27 (d(Fe1-C1) = 1.753(6) Å) im Vergleich zu 25 (d(Fe1-C1) = 1.788(8) Å und d(Fe1-C2) = 1.766(7) Å) zu einer anderen elektronischen Situation des Fe-Ions ι



Abbildung 8.10. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum von **27** im Festkörper, das bei T = 80 K und ohne anliegendes externes Magnetfeld aufgenommen wurde. Symbole: experimentelle Daten; rote Linie: Lorentz-Kurvenanpassung des Quadroupoldubletts.

Die Redoxeigenschaften von Komplex 27 wurden elektrochemisch mittels CV untersucht (Details *s*. Anhang A.3.3). Das CV von 27^* zeigt bei einem Potential von $E_{1/2}$ =

^{*}c(27) = 1mM in DCM mit 0.1 M [Bu₄N][PF₆] als Elektrolyt; Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Arbeitselektrode: Glaskohle; Gegenelektrode: Pt-Draht; Referenzelektrode: Pseudo-Ag/Ag⁺; alle Potentiale vs. Cp₂Fe^(0/+1))

+0.5 V einen reversiblen (vmtl. Fe-basierten) Redoxprozess sowie bei $E_c = -1.7$ V eine irreversible Reduktion, wie sie bei vielen [NiFe]-H₂ase-Modellkomplexen beobachtet wird.^[53,54] Bei Zugabe von 1 - 128 Äquivalenten Triflouressigsäure ist mit zunehmender Konzentration der Säure eine Zunahme des Stroms des irreversiblen reduktiven Prozesses zu beobachten (s. Abbildung 8.11). Bei hohen Säurekonzentrationen ist dieser reduktive Strom als katalytischer Strom zu beschreiben.^[471–473]



Abbildung 8.11. Cyclovoltammogramme von **27** (c = 1mM in DCM mit 0.1 M [Bu₄N][PF₆] als Elektrolyt; Vorschubgeschwindigkeit jeweils $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) in Gegenwart von 1 - 128 Äquivalenten Triflouressigsäure.

Ähnliches Verhalten wurde für die funktionalen [NiFe]-Modellkomplexen von Artero et al. und Darensbourg et al. beobachtet.^[114,119] Aufgrund der strukturellen und spektroskopischen Parallelen, die zwischen den genannten biomimetischen Komplexen von Artero bzw. Darensbourg und der hier vorgestellten Verbindung 27 bestehen, kann vermutet werden, dass auch Verbindung 27 als Elektrokatalysator für die Reduktion von Protonen fungiert. Die eingehende Untersuchung eines potentiellen elektrokatalytischen Prozesses unter Beteiligung von 27 als elektrochemischem (Prä-)Katalysator wurde im Rahmen dieser Arbeit allderdings nicht durchgeführt. Wichtige zu klärende Aspekte sind u.a., ob der elektrokatalytische Prozess tatsächlich homogen, d.h. ein molekularer Prozess in Lösung, ist; ob Wasserstoff als das Produkt der Protonenreduktion entsteht; und die Größe katalytischer Kennzahlen wie die Wechselzahl (turnover number, TON) und Wechselfrequenz (turnover frequency, TOF). Zur Klärung dieser Fragen können beispielsweise elektrochemische Experimente mit Hg-Tropfelektroden zur Überprüfung der Homogenität des elektrokatalytischen Prozesses sowie GC/MS-gekoppelte elektrochemische Experimente zur Detektion potentiell entstehenden Wasserstoffs beitragen. [114,118,119,472,473]

8.2.5 Syntheseroute B, Schritt 1 mit Fpl als Eisenbaustein

Eine zweite Syntheseroute zu heterodimeren [NiFe]-Komplexen mit nur einem Carbonylligand am Eisenzentrum ist die Bestrahlung einer Reaktionslösung von FpI als Eisenbaustein und [Ni(pda-bme)] **13** bzw. [Ni(bmmp-daco)] **18** als Nickelvorläuferverbindungen mit UV-Licht (Heraeus Noblelight HPK 125 W UV-Lampe ($\lambda_{max} = 365$ nm)) für 75 Stunden (*s.* Abbildung 8.12). Die Vollständigkeit der Reaktionen wurde jeweils mittels IR-Spektroskopie überprüft. Nach Filtration und destillativer Entfernung des Lösungsmittels konnten die Monocarbonylverbindungen **28** und **29** als brauner bzw. grüner Feststoff in guten bis sehr guten Ausbeuten ($\eta = 83\%$ (**24**) bzw. $\eta = 99\%$ (**25**)) isoliert werden.



Abbildung 8.12. Erster Schritt der Syntheseroute B: Darstellung der Monocarbonyl-[NiFe]-Komplexe 28 bzw. 29.

8.2.6 Charakterisierung von 28 und 29

Die Charakterisierung dieser [NiFe]-Komplexe erfolgte mittels IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (*s*. Experimenteller Teil und Anhang A.1.3): In den ATR-IR-Spektren von **28** bzw. **29** im Festkörper ist jeweils eine starke Bande bei $\tilde{\nu}(CO) = 1901$ (**28**) bzw. 1922 (**29**) cm⁻¹ zu beobachten, die im Bereich der C-O-Streckschwingungen der Verbindungen **26** bzw. **27** mit [BF₄]⁻-Anionen liegt (*s*. Anhang A.1.3, Abbildungen A.115 u. A.116). Die HR-ESI-Massenspektren von **28** bzw. **29** zeigen die gleichen Fragmentierungsmuster, wie sie auch für **26** und **27** beschrieben wurden (*s*. Anhang A.1.3, Abbildungen A.126 u. A.127). Ferner wurde die Konstitution von **28** bzw. **29** durch Umsalzen mit [NH₄][PF₆] und anschließende spektroskopische und röntgenkristallographische Charakterisierung der Folgeverbindungen **30** und **31** mit [PF₆]⁻-Anionen untersucht.

8.2.7 Syntheseroute B, Schritt 2: Salzmetathese mit [NH₄][PF₆]

Durch Salzmetathese mit [NH₄][PF₆] lassen sich die Iodidanionen der Komplexe **28** und **29** gegen [PF₆]⁻-Anionen in hervorragenden Ausbeuten ($\eta = 97\%$ (**30**) bzw. $\eta = 94\%$ (**31**)) substituieren so dass die Komplexe **30** und **31** in guten bis sehr guten Gesamtausbeuten ($\eta_{ges} = 80\%$ (**26**) bzw. $\eta_{ges} = 93\%$ (**27**)) dargestellt werden können (*s*. Abbildung 8.13 sowie Experimenteller Teil).



Abbildung 8.13. Zweiter Schritt der Syntheseroute B: Anionenaustauschreaktion zur Darstellung der Monocarbonyl-[NiFe]-Komplexe **30** bzw. **31**.

8.2.8 Charakterisierung von 30 und 31

Die Komplexe **30** bzw. **31** wurden mittels IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie vollständig charakterisiert und eindeutig als die angestrebten Zielverbindungen identifiziert (s. Experimenteller Teil und Anhang A.1.3). Da die Eigenschaften der $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Kerne in **30** bzw. **31** denen der Komplexe **26** bzw. **27** nahezu gleich sind, wird auf eine eingehende Diskussion der spektroskopischen und kristallographischen Daten an dieser Stelle verzichtet.

8.2.9 Fazit

Durch die Synthese und Charakterisierung der Komplexe **24** - **31** gelang insgesamt die Etablierung zweier zuverlässiger Syntheserouten zu heterodimeren kationischen [NiFe]-Komplexen mit zwei (**24** bzw. **25**) und nur einem Carbonylliganden am Eisenzentrum mit unterschiedlichen Anionen (**26** - **31**) sowie zwei verschiedenen Nickelbausteinen. Wie die röntgenographischen sowie spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, liegen die [NiFe]-Komplexe **26** - **31** in einer Ni(II) Fe(II) *low-spin* Konfiguration vor und können aufgrund ihrer strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften wie im Fall von verwandten Komplexen^[114,118,119] als synthetische Modellverbindungen für den Ni-Si_a-Zustand des aktiven Zentrums von [NiFe]-H₂asen betrachtet werden. Ferner deuten vorläufige elektrochemische Experimente darauf hin, dass sich Komplex **27**

als (Prä-)Katalysator für die elektrokatalytische Reduktion von Protonen eignet. Daher kann Komplex **27** nicht nur als strukturelle und spektroskopische, sondern auch als funktionelle, bioinspirierte [NiFe]-H₂ase-Modellverbindung betrachtet werden.

8.3 Versuche zur Darstellung S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen

Die beschriebenen Syntheserouten A und B zur Darstellung der Verbindungen **24 - 31** wurden daraufhin untersucht, ob sie auf die Synthese *S*-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen übertragbar sind (*s*. Abbildung 8.14).



Abbildung 8.14. Potentielle Syntheserouten A und B zu S-oxygenierten Dicarbonyl- und Monocarbonyl-[NiFe]-Komplexen.

8.3.1 Syntheseroute A mit Fp[BF₄] als Eisenbaustein

Zunächst wurde der gemischte Thiolato-/Sulfenato-Nickelkompex [Ni(bmmp-daco)SO] durch analoges Vorgehen zu den Reaktionen mit den nicht-S-oxygenierten Vorläuferverbindungen [Ni(pda-bme)] und [Ni(bmmp-daco)] mit Fp[BF₄] unter Lichtausschluss umgesetzt (*s.* Experimenteller Teil und Abbildung 8.15). Als Produkt wurde auch bei dieser Reaktion ein roter Feststoff erhalten, der mit Massenspektrometrie sowie IR- und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie untersucht wurde.



Abbildung 8.15. Erster Schritt der Syntheseroute A: Reaktion des gemischten Thiolato-/Sulfenato-Nickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)*SO*] **20** mit Fp[BF₄].

Das IR-Spektrum zeigt zwei intensive Banden bei $\tilde{\nu}(CO) = 2034$ und 1985 cm⁻¹, die in einem ähnlichen Bereich wie die Banden des analogen nicht-*S*-oxygenierten Komplexes

25 liegen ($\tilde{\nu}$ (CO) = 2028 und 1977 cm⁻¹). Eine S-O-Streckschwingung für die Sulfenateinheit konnte im Gegensatz zu Komplex **21** nicht eindeutig zugeordnet werden (*s*. Anhang A.1.3, A.119).

Verbindung	Fragment	m/z (Int.) exp.	m/z ber.	
32 (¹⁶ O)	[M-O-2CO] ⁺	467.0778 (100%)	467.0783	$[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$
	[M-2CO] ⁺	483.0721 (50%)	483.0732	$[C_{19}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$
	[M-O] ⁺	523.0673 (10%)	523.0681	$[C_{21}H_{33}FeN_2NiO_2S_2]^+$
	[M] ⁺	539.0620 (5%)	539.0630	$[C_{21}H_{33}FeN_2NiO_3S_2]^+$
	[M-O-CO] ⁺	495.0723 (< 5%)	495.0732	$[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$
	$[M+O]^+$	555.0570 (5%)	555.0579	$[C_{21}H_{33}FeN_2NiO_4S_2]^+$
33 (¹⁸ O)	[M-2CO] ⁺	485.0775 (50%)	485.0774	[C ₁₉ H ₃₃ FeN ₂ Ni ¹⁸ OS ₂] ⁺
	$[M]^{+}$	541.0679 (5%)	541.0672	$[C_{21}H_{33}FeN_2Ni^{18}OO_2S_2]^+$

 Tabelle 8.3. HR-ESI-MS-Fragmente der S-oxygenierten [NiFe]-Komplexe 32 (¹⁶O) und 33 (¹⁸O).

Das HR-ESI-Massenspektrum spiegelt das für diese Verbindungsklasse typische Fragmentierungsmuster wider (vgl. **24** und **25**) und weist mit dem Fragment bei m/z = 539.0620 [M]⁺ (5%, [C₂₁H₃₃FeN₂NiO₃S₂]⁺, m/z = 539.0630 ber.) auf das erwartete Produkt hin (*s.* Tabelle 8.3). Im Fall der ¹⁸O-isotopenmarkierten Variante **33**, die durch die gleiche Syntheseroute unter Verwendung des ¹⁸O-isotopenmarkierten, *S*-oxygenierten Nickelbausteins [Ni(bmmp-daco)S¹⁸O] **22** erhalten wurde, ist ferner das Fragmention [M-2CO]⁺ bei m/z = 485.0775 mit einer relativen Intensität von 50% zu beobachten ([C₁₉H₃₃FeN₂Ni¹⁸OS₂]⁺, m/z = 485.0774 ber.), was ein weiteres Indiz für den *S*oxygenierten [Ni(μ -SR)₂Fe]-Kern im Rohprodukt ist (*s.* Tabelle 8.3 sowie Experimenteller Teil u. Anhang A.1.3, Abbildungen A.132 u. A.133).



Abbildung 8.16. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum des Rohproduktes der Reaktion des gemischten Thiolato-/Sulfenatonickelkompex [Ni(bmmp-daco)*SO*] mit Fp[BF₄] im Festkörper (bei T = 80 K und ohne anliegendes externes Magnetfeld). Symbole: experimentelle Daten; farbige Linien: Lorentz-Kurvenanpassungen von Quadroupoldubletts.

Das Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt zwei Eisenspezies, die im Verhältnis 9:1 nebeneinander vorliegen (s. Abbildung 8.16): an die experimentellen Daten kann sowohl eine Lorentz-Kurvenanpassung für ein Quadrupoldublett mit moderater Isomerieverschiebung von $\delta = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$ und moderater Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.79 \text{ mm s}^{-1}$ (90 %, grüne Kurvenanpassung) als auch für eine nicht-identifizierte Verunreinigung (hohe Isomerieverschiebung $\delta = 1.35 \text{ mm s}^{-1}$ und große Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 3.02 \text{ mm s}^{-1}$, 10 %, blaue Kurvenanpassung) vorgenommen werden. Die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten der Hauptkomponente sind typisch für *low-spin* Fe(II)^[398,399] und liegen im Bereich der nicht-*S*-oxygenierten Variante **25**. Die Minderkomponente deutet dahingegen eindeutig auf ein *high-spin* Fe(II)-Zentrum hin.^[398,399]

8.3.2 Syntheseroute A, Schritt 2: Bestrahlungsexperiment mit UV-Licht

Das Produktgemisch aus Syntheseroute A, Schritt 1 wurde des Weiteren analog zu den Reaktionen mit 24 und 25 in DCM-Lösung 24 Stunden mit UV-Licht bestrahlt (*s.* Experimenteller Teil und Abbildung 8.17). Der nach Filtration und destillativer Entfernung des Lösungsmittels erhaltene braune Feststoff wurde mit Massenspektrometrie sowie IR- und ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie[†] untersucht.



Abbildung 8.17. Zweiter Schritt der Syntheseroute A: Photolyse des Produktgemisches aus der Reaktion des gemischten Thiolato-/Sulfenatonickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)SO] **20** mit Fp[BF₄].

Das IR-Spektrum des Rohproduktes zeigt nach dem Bestrahlungsexperiment nur noch eine intensive Banden bei $\tilde{\nu}(CO) = 1935 \text{ cm}^{-1}$, die in einem ähnlichen Bereich wie die Bande der C-O-Streckschwingung des analogen nicht-*S*-oxygenierten Komplexes **27** liegt ($\tilde{\nu}(CO) = 1928 \text{ cm}^{-1}$). Eine S-O-Streckschwingung für die Sulfenateinheit konnte auch in diesem Fall nicht eindeutig zugeordnet werden (*s*. Anhang A.1.3, Abbildung A.120). Im HR-ESI-Massenspektrum des Rohproduktes ist das für diese Verbindungs-klasse typische Fragmentierungsmuster zu beobachten (vgl. **26** - **31**). Das Fragmention bei m/z = 511.0671 [M]⁺ (<5%, [C₂₀H₃₃FeN₂NiO₂S₂]⁺, m/z = 511.0681 ber.) weist auf das erwartete *S*-oxygenierte Produkt hin. Im Fall der ¹⁸O-isotopenmarkierten Variante **33** wurden die Fragmentionen [M–CO]⁺ und [M]⁺ bei m/z-Verhältnissen von 485.0770 (65%, [C₁₉H₃₃FeN₂Ni¹⁸OS₂]⁺, m/z = 513.0723 ber.) beobachtet, was ein weiterer Hinweis auf den *S*-oxygenierter INi(μ -SR)₂Fe]-Kern im Rohprodukt ist (vgl. Tabelle 8.4 und Anhang A.1.3, Abbildung A.135).

[†]Die ⁵⁷Fe-Mößbauerexperimente wurden von Dr. Eckhard Bill mit Unterstützung von Bernd Mienert (Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim a. d. Ruhr) ausgeführt.

Isotopen- markierung	Fragment	m/z (Int.) exp.	m/z ber.	
¹⁶ O	[M-O-CO] ⁺	467.0778 (100%)	467.0775	$[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$
	[M-O] ⁺	495.0723 (30%)	495.0732	$[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$
	[M-CO] ⁺	483.0720 (20%)	483.0732	$[C_{19}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$
	[M] ⁺	511.0671 (<5%)	539.0630	$[C_{21}H_{33}FeN_2NiO_3S_2]^+$
¹⁸ O	[M-2CO] ⁺	485.0770 (65%)	485.0774	$[C_{19}H_{33}FeN_2Ni^{18}OS_2]^+$
	$[M]^{+}$	513.0720 (<5%)	513.0723	$[C_{20}H_{33}FeN_2Ni^{18}OOS_2]^+$

Tabelle 8.4. HR-ESI-MS-Fragmente der S-oxygenierten [NiFe]-Komplexe 32 (¹⁶O) und 33 (¹⁸O).

Das Nullfeld-⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt allerdings, wie schon in der vorherigen Reaktion (s. o.) zwei Eisenspezies, die im Verhältnis 6:4 nebeneinander vorliegen (s. Abbildung 8.18): an die experimentellen Daten kann sowohl eine Lorentz-Kurvenanpassung für ein Quadrupoldublett mit moderater Isomerieverschiebung von $\delta = 0.35 \text{ mm s}^{-1}$ und einer moderaten Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q =$ 1.88 mm s⁻¹ (60 %, grüne Kurvenanpassung) als auch für eine nicht-identifizierte Verunreinigung (hohe Isomerieverschiebung $\delta = 1.23 \text{ mm s}^{-1}$ und große Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 3.02 \text{ mm s}^{-1}$, 40 %, blaue Kurvenanpassung) vorgenommen werden. Die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten der Hauptkomponente sind, wie schon in der Analyse des Produktgemisches der vorherigen Reaktion, typisch für *low-spin* Fe(II)^[398,399] und liegen im Bereich der nicht-*S*-oxygenierten Variante **27**. Die Minderkomponente deutet wiederum eindeutig auf ein *high-spin* Fe(II)-Zentrum hin.^[398,399]



Abbildung 8.18. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrum des Produktgemisches, welches durch Photolyse von **32** erhalten wurde (im Festkörper bei T = 80 K, ohne anliegendes externes Magnetfeld). Symbole: experimentelle Daten; farbige Linien: Lorentz-Kurvenanpassungen von Quadroupoldubletts.

Säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches

Um die Zusammensetzung des Produktgemisches besser verstehen zu können, wurde dieses mittels Säulenchromatographie unter inerten Bedingungen mit neutralem Alumniumoxid (Brockmannstufe I) als stationäre Phase und einem Lösungsmittelgradienten aus Acetonitril und N,N'-Dimethylformamid (DMF) in seine Bestandteile aufgetrennt.

Hierbei wurden eine gelbe, eine grüne und eine braune Fraktion gesammelt (Reihenfolge mit zunehmender Polarität des Eluenten, d.h. mit zunehmenden DMF-Anteil im Lösungsmittelgradienten), die jeweils nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels IR-spektroskopisch untersucht wurden. In den IR-Spektren der gelben und braunen Fraktion wurde jeweils kein Signal im Bereich von C-O-Streckschwingungen beobachtet, was daraufhin deutet, dass in diesen Fraktionen der gewünschte *S*-oxygenierte heterodimere [NiFe]-Komplex mit einem Carbonylliganden nicht enthalten ist.

Aus der braunen Fraktion konnten durch Umkristallisieren in Acetonitril für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt eine dreikernige Verbindung mit einem quadratisch-pyramidalen Eisenzentrum, in dessen basaler Ebene zwei Moleküle [Ni(bmmp-daco)*SO*] als Metalloliganden und in dessen apicaler Position ein Acetonitrilmolekül koordiniert sind (**34**, *s*. Abbildung 8.19). Die S-O-Abstände in **34** (*d*(S1-O1) = 1.558(2) Å, *d*(S2-O2) =1.561(2) Å) sind denen aus dem *S*-oxygenierten, heterodinuklearen Komplex **21** ähnlich (*d*(S1-O1) = 1.562(2) Å). Des Weiteren werden neben Lösungsmittelmolekülen zwei [BF₄]⁻Anionen beobachtet. Die Molekülstruktur deutet also auf eine zweifache positive Ladung des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes **34** hin. Vor dem Hintergrund der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie der Nickel(II)-Metalloliganden, die insgesamt ladungsneutral sind, kann für das Eisenzentrum formal die Oxidationsstufe +II angenommen werden.



Abbildung 8.19. Molekülstruktur des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes **34** im Kristall (monoklin, $P2_1/n$, R1 = 0.0450, wR2 = 0.1229, GooF = 1.010). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sowie die beiden BF₄⁻-Anionen sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände für **34** (Å): Fe1-O1 = 1.990(2), Fe1-O2 = 1.979(2), Fe1-S3 = 2.5447(9), Fe1-S4 = 2.5961(9), Fe1-N5 = 2.177(3), S1-O1 = 1.558(2), S2-O2 = 1.561(2). Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden.

Für die grüne Fraktion wurde im IR-Spektrum ein starkes Signal bei $\tilde{\nu}(CO) = 1922$ cm⁻¹ beobachtet, wie es für C-O-Streckschwingungen typisch ist (Anhang A.1.3, Abbildung A.120). Durch Umkristallisation aus 1,2-Difluorbenzol, welches mit Toluol und Diethylether überschichtet worden ist, konnten ebenfalls für die Röntgendiffraktometrie

geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Die röntgenographische Analyse zeigt für den Komplex **35** einen nicht-*S*-oxygenierten $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Kern, wie er auch bereits für die Verbindungen **26 - 31** beobachtet wurde. Außerdem ist neben Lösungsmittelmolekülen ein $[FeCl_4]^-$ -Anion in der asymmetrischen Einheit zu beobachten (s. Abbildung 8.20 und Anhang A.2.3). Das $[FeCl_4]^-$ -Anion mit seinem Fe(III)-Zentrum deutet daraufhin, dass Komplex **32** während der Photolyse einer Disproportionierung unterliegt (*vgl.* Diskussion u.).



Abbildung 8.20. Molekülstruktur des heterodinuklearen [NiFe]-Komplexes **35** im Kristall (monoklin, $P2_1/c$, R1 = 0.0340, wR2 = 0.0853, GooF = 0.977). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind nicht abgebildet. Ausgewählte Abstände für **35** (Å): Fe1-C1 = 1.755(3), Fe1-S1 = 2.2946(6), Fe1-S2 = 2.3071(7), Fe1-Cl1 = 2.3142(8), Fe1-Cl2 = 2.3122(7). Symmetrie-Transformation, die zur Generierung äquivalenter Cl-Atome verwendet wurde: -x + 1, y, -z + 1/2. Weitere Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden.

An dieser Stelle ist festzuhalten, dass Syntheseroute A nicht zum gewünschten *S*oxygenierten heterodimeren [NiFe]-Komplex führt. Mögliche Gründe hierfür werden nach der Beschreibung der alternativen Syntheseroute B diskutiert (siehe unten).

8.3.3 Syntheseroute B mit Fpl als Eisenbaustein

Der gemischte Thiolato-/Sulfenato-Nickelkomplex [Ni(bmmp-daco)SO] 1 wurde analog zum Vorgehen mit den nicht-S-oxygenierten Nickelkomplexen in Gegenwart von FpI in DCM mit UV-Licht bestrahlt (s. Abbildung 8.21 und Experimenteller Teil).



Abbildung 8.21. Erster Schritt der Syntheseroute B: Photolyse von Fpl in Gegenwart des gemischten Thiolato-/Sulfenatonickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)SO] **20**.

Im Gegensatz zu den Synthesen der Verbindungen **28** und **29**, die einen Zeitraum von 75 Stunden zur Bestrahlung mit UV-Licht und Vervollständigung der Reaktion in Anspruch nahmen, konnte in der Reaktion mit der S-oxygenierten Vorläuferverbindung

bereits nach 9 h die Bildung von Kristallen eines Reaktionsproduktes aus der Reaktionslösung beobachtet werden. Die bei der Reaktion gebildeten Kristalle wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle (R1 = 0.1105, wR2 = 0.3974) wird auf eine Diskussion verzichtet und die Molekülstruktur lediglich als Konnektivitätsbeweis gewertet (*s.* Abbildung 8.22 und Anhang A.2.3).

Die asymmetrische Einheit zeigt die dreikernige [NiFeNi]-Verbindung (**36**) mit einem quadratisch-pyramidalen Eisenzentrum, in dessen basaler Ebene zwei Moleküle [Ni(bmmp-daco)*SO*] als Metalloliganden und in dessen apicaler Position ein Iodidoligand koordiniert sind. Ferner ist ein nicht-koordiniertes Iodidanion zu beobachten. Angesichts der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrien der Nickelzentren deutet die Molekülstruktur ähnlich wie im oben beschriebenen dreikernigen [NiFeNi]-Komplex **34** insgesamt auf einen kationischen [NiFeNi]-Komplex hin, dessen Metallzentren jeweils in der Oxidationsstufe +II vorliegen.



Abbildung 8.22. Molekülstruktur des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes **36** im Kristall (monoklin, I2/a, R1 = 0.1105, wR2 = 0.3974, GooF = 1.985). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome sowie cokristallisierte (stark fehlgeordnete) Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Symmetrie-Transformation, die zur Generierung äquivalenter Atome verwendet wurde: 1 - x + 3/2, y, -z. Weitere Details zur Verfeinerung der Kristallstrukturdaten können dem Anhang A.2.3 entnommen werden.

Andere Reaktionsprodukte konnten nicht isoliert werden.

8.3.4 Diskussion der Syntheseversuche S-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit Fp-Bausteinen

Die Analyse der Produktgemische, die durch die Reaktionen des *S*-oxygenierten Nickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)*SO*] mit Fp-Eisenbausteinen erhalten wurden, zeigt, dass jeweils ein komplexes Reaktionsgeschehen vorliegen muss. Die Verwendung des *S*oxygenierten Nickelbausteins führt dazu, dass sich die Syntheserouten A und B deutlich von den Reaktionen mit den *cis*-Dithiolato-Nickelkomplexen [Ni(pda-bme)] und [Ni(bmmp-daco)] unterscheiden. Während in Produktgemischen der Syntheseroute A bei der Verwendung des *S*-oxygenierten Nickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)*SO*] zwar Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produktes durch HR-ESI-MS (insbesondere auch durch die Verwendung der ¹⁸O-isotopenmarkierten Nickelvorläuferverbindung) erhalten wurden, konnten diese Hinweise durch weitere Analysemethoden wie IR- oder ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie nicht erhärtet werden. Dahingegen zeigen die Untersuchung des Produktgemisches aus Syntheseroute A, Schritt 2 bzw. die Analyse der Kristalle aus dem Produktgemisch der Syntheseroute B Folgendes:

- a) Die dreikernigen [NiFeNi]-Komplexe 34 und 36 mit S-oxygenierten Nickelbausteinen als Metalloliganden sind in beiden Syntheserouten ein bevorzugt gebildetes Produkt. Dies impliziert die Zersetzung des Eisenbausteins und den Verlust sowohl des Cp⁻- als auch der beiden Carbonylliganden, deren Schicksal jedoch nicht aufgeklärt werden konnte.
- b) Die Bildung des nicht-S-oxygenierten [Ni(μ-SR)₂Fe]-Kerns mit [FeCl₄]⁻-Anion in 35 legt darüber hinaus nahe, dass eine Redoxdisproportionierung stattfindet. Die Redoxdisproportionierung führt einerseits zur reduktiv-induzierten, schwefelzentrierten Deoxygenierung.[†]Andererseits führt die Redoxdisproportionierung auch zur Bildung des [FeCl₄]⁻-Anions, also zu Eisen in der Oxidationsstufe +III.
- c) Vor dem Hintergrund, dass bei analoger Reaktionsführung unter Verwendung der nicht-S-oxygenierten Nickelbausteine die angestrebten Produkte 24 - 31 in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich sind, sind diese Beobachtungen insgesamt ein Hinweis darauf, dass die Sulfenatoeinheit intrinsisch zur Begünstigung anderer Reaktionspfade wie z.B. Disproportionierungsreaktionen führt.
- d) Die vorangegangene Hypothese schließt vor dem Hintergrund des Kapitels die Vermutung ein, dass in einem möglichen [NiFe]-Komplex, bei dem ein gemischter Thiolato-/Sulfenatonickelkomplex als Metalloligand an ein *low-spin* Fe(II)-Zentrum koordiniert ist, die Sulfenatoeinheit durch die Koordination an ein im Sinne des HSAB-Konzeptes relativ hartes *low-spin* Fe(II)-Ion stärker polarisiert wird und damit reaktiver ist, als in Verbindung 21, die ein - im Vergleich - nach dem HSAB-Konzept weicheres *high-spin* Fe(II)-Zentrum aufweist. Die stärkere Polarisation der Sulfenatoeinheit durch Koordination an eine stärkere Lewis-Säure (*low-spin* Fe(II)) führt möglicherweise insgesamt zu einer höheren Reaktivität des Sulfenatoliganden und somit zu einem komplexeren Reaktionsgeschehen.

⁺Die reduktiv-induzierte Deoxygenierung von gemischten Thiolato-Sulfenatonickelkomplexen zu *cis*-Dithiolat- und gemischten Thiolato-/Sulfinatonickelkomplexen wurde in elektrochemischen Experimenten von Darensbourg et al. gezeigt.^[445]

Teil V

Zusammenfassung

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden im Kontext der "bioinspirierten" Katalyse einkernige Nickelund zweikernige, heterobimetallische [NiFe]-Komplexe synthetisiert und untersucht. Die Zielverbindungen spiegeln wichtige Aspekte der molekularen und elektronischen Strukturen der [NiFe]-Cofaktoren von [NiFe]-H₂asen und CODH wider und tragen, wie im Fall des ersten *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexes (*s.* unten bzw. Kapitel 7), zu einem besseren Verständnis der biologischen Systeme bei.



Abbildung 8.23. Einkernige Nickel- und zweikernige, heterobimetallische [NiFe]-Komplexe im Kontext der von [NiFe]-H₂asen und CODH "bioinspirierten" Katalyse.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der erste Nickel(II)komplex 7 mit einem bisher unbekannten, zweizähnigen Silylen-Pyridin-Hybridligand vorgestellt (s. Abbildung 8.24). Synthetisch zugänglich ist dieses Ligandsystem durch die O-H-Bindungsaktivierung von 2-Hydroxypyridin durch das β -Diketiminatosilylen 1 und anschließende Metallierung.

Der Silylen-Pyridin-Hybridligand nimmt eine neue Stellung im Spektrum von fein aufeinander abgestimmten σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften ein. Die Einführung der Pyridinoxy-Einheit in das Ligandgerüst beeinflusst die σ -Donor-, vor allem aber die π -Akzeptoreigenschaften entscheidend: Denn obwohl das Si(II)-Zentrum in 7 elektronenreicher als im verwandten Silylen-Carben-Nickel(II)komplex 5 ist, ist der Silylen-Pyridin- im Vergleich zum Silylen-Carben-Ligand auf der Grundlage der IR-spektroskopischen sowie röntgenographischen Befunde als der schwächere σ -Donor, aber als der wesentlich bessere π -Akzeptor einzustufen. Im Vergleich zum NHSi-NHC- ist für den NHSi-Pyridin-Hybridliganden daher zu erwarten, dass in homogenkatalytischen Transformationen der Elementarschritt der oxidative Addition durch die schlechteren σ -Donorfähigkeiten zwar weniger begünstigt ist, die reduktive Eliminierung durch die besseren π -Akzeptoreigenschaften dahingegen erleichtert wird. Daher könnte eine Anwendung des NHSi-Pyridin-Hybridliganden vor allem für solche homogenkatalytischen Reaktionen interessant sein, bei denen die reduktive Eliminierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für die in dieser Arbeit ausgewählten Reaktionen im Kontext der von [NiFe]-H₂asen und CODH bioinspirierten Katalyse (H₂-Aktivierung, Hydrierung eines Ketons bzw. Hydridtransfer auf CO₂) eignet sich der Silylen-Pyridin-Hybridligand jedoch nicht.



Abbildung 8.24. Einführung eines bisher unbekannten Silylen-Pyridin-Hybridliganden in die Übergangsmetallchemie.

Der zweite Teil der Arbeit handelt von der Synthese und Charakterisierung einer Reihe bisher unbekannter, heterobimetallischer [Ni(μ -SR)₂Fe]-Komplexe mit β -diketiminatoligandgestütztem Fe-Zentrum und strukturell flexibler Koordinationsumgebung am redoxaktiven Ni-Zentrum (*s.* Abbildung 8.25).

Die Herstellung der Verbindungen **14**, **16** und **17** erfolgte über eine einfache, modulare Synthesestrategie. Bei der Charakterisierung der paramagnetischen Komplexe **14** -**17** lag ein besonderer Schwerpunkt auf der Aufklärung der elektronischen Strukturen sowie der magnetischen Eigenschaften. Durch die Kombination experimenteller und theoretischer Methoden wurde gezeigt, dass die Fe-Zentren in allen Verbindungen dieser Serie von [NiFe]-Komplexen in einer Fe(II) *high-spin*-Konfiguration vorliegen. In den reduzierten Komplexen **14** und **17** befindet sich das Ni-Zentrum in der Oxidationsstufe +I, was insgesamt zu einer Ni(I) Fe(II) *high-spin*-Konfiguration mit einem Quartett-Spingrundzustand führt. Die röntgenographische Aufklärung der Molekülstrukturen der [Ni(I)Fe(II)]-Komplexe **14** und **17** ergab kurze Abstände zwischen den Metallzentren (*d*(Ni1-Fe1) = 2.5834(8) Å in **14** bzw. *d*(Ni1-Fe1) = 2.6 Å in **17**), die mit dem Ni-Fe-Abstand im katalytisch aktiven Ni_a-C-Zustand der [NiFe]-H₂asen vergleichbar sind.^[53,54] Des Weiteren wurden im UV-vis-NIR-Spektrum von **14** MMCT-Absorptionsbanden beob-



Abbildung 8.25. Die von [NiFe]-H₂asen und -CODH bioinspirierten paramagnetischen [Ni(μ -SR)₂Fe]-Komplexe **14** - **17** mit β -diketiminatoligandgestütztem Fe- und redoxaktivem Nickelzentrum.

achtet, die auf eine schwach bindende Metall-Metall-Wechselwirkung in 14 und 17 hindeuten. Die schwache kovalente Ni-Fe-Wechselwirkung wurde auch durch DFT-Berechnungen untermauert. Für die einfachoxidierten Spezies $14^{+[BArF]}$ - 17 wurde dahingegen jeweils eine S = 2 Ni(II) Fe(II) *high-spin*-Konfiguration ermittelt, wobei die Molekülstrukturen der oxidierten Spezies 15 und 16 das schmetterlingsartige {Ni(μ -RS)₂Fe}-Bindungsmotiv aus dem aktiven Zentrum der [NiFe]-H₂ase widerspiegeln. Insgesamt zeigen diese Untersuchungen, dass in der Reihe der Komplexe 14 - 17, das Nickelion das Redoxzentrum ist. Die Ni-zentrierte Redoxaktivität wird durch die flexible N₂S₂-Ligandumgebung am Ni-Ion begünstigt. Die Flexibilität des N₂S₂-Ligandgerüsts um das Ni-Zentrum ermöglicht den Wechsel zwischen tetraedrischer und quadratischplanarer Koordinationsgeometrie, wie es auch für das Cluster-C der [NiFe]-CODH im Verlauf der biokatalytischen Konversion von CO₂ vorgeschlagen wird. Die Komplexe 14 - 17 spiegeln demnach zusammengefasst folgende Eigenschaften biologischer, heterobimetallischer [NiFe]-Systeme wider:

- a) tetraedrische Fe-Zentren in Fe(II) *high-spin*-Konfiguration, wie sie im [Ni-4 Fe-5 S]-Cluster der CODH beobachtet werden (in **14** und **17**);^[88]
- b) kurze Ni-Fe Abstände, die dem Ni-C-Zustand der [NiFe]-H₂ase entsprechen und zu schwach bindenden Metall-Metall-Wechselwirkungen führen (in 14 und 17);^[53]
- c) ein redoxaktives Nickelzentrum mit flexibler Ligandsphäre, wie sie bei [NiFe]-H₂asen und - CODH beobachtet wird.^[53]

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde der erste *S*-oxygenierte heterobimetallische [NiFe]-Komplex **21** als strukturelles und spektroskopisches Modell für das *S*-oxygenierte aktive Zentrum der NAD⁺-reduzierenden [NiFe]-H₂ase aus *Ralstonia eutropha* (*Re* SH) vorgestellt. Untersuchungen mittels Einkristallröntgendiffraktometrie, Schwingungsspektroskopie und DFT-Berechnungen ergaben, dass die Sulfenatogruppe eine eher schwache und polare SO-Bindung besitzt und über das O-Atom an das Fe-Zentrum gebunden ist. Dies stimmt mit dem Strukturvorschlag für das aktive Zentrum der *S*-oxygenierten *Re* SH überein.^[131] Die Kombination von bioinspirierter Modellierung und schwingungsspektroskopischen Methoden stellt eine fundamentale Grundlage für die Konzeptionierung und Interpretation zukünftiger Untersuchungen dieses Enzyms dar. Dieser Ansatz erlaubt einen direkten schwingungsspektroskopischen Vergleich des biomimetischen Modellkomplexes mit Sulfenatintermediaten der *Re* SH. Dadurch wird die direkte Untersuchung von *S*-oxygenierten Cysteinaten sowie ihrer Rolle im Rahmen der O₂-toleranten Umsetzung von Diwasserstoff ermöglicht (*s*. Abbildung 8.26).



Abbildung 8.26. Der erste *S*-oxygenierte heterobimetallische [NiFe]-Komplex **21** als strukturelles und spektroskopisches Modell für Sulfenatintermediate einer O₂-toleranten [NiFe]-H₂ase.

Um das Strukturmotiv der { $Fe(CN)_2CO$ }-Untereinheit des biologischen *S*-oxygenierten [NiFe]-Cofaktors in biomimetischen *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexen aufzugreifen, wurde untersucht, ob sich Fp-Bausteine für die Herstellung von *S*-oxygenierten [NiFe]-Modellkomplexen mit *low-spin*-Eisen(II)-Zentrum und Carbonylliganden eignen.

Zunächst gelang durch die Synthese und Charakterisierung der Komplexe 24 - 31 die Etablierung zweier zuverlässiger Syntheserouten zu nicht-*S*-oxygenierten, heterodimeren kationischen [NiFe]-Komplexen mit zwei (24 bzw. 25) und nur einem Carbonylliganden am Eisenzentrum mit unterschiedlichen Anionen (26 - 31) sowie zwei verschiedenen Nickelbausteinen. Wie durch die Aufklärung der elektronischen Strukturen gezeigt werden konnte, liegen die [NiFe]-Komplexe 24 - 31 in einer Ni(II) Fe(II) *low-spin* Konfiguration vor. Daher können diese bioinspirierten [NiFe]-Komplexe aufgrund ihrer strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften als synthetische Modellverbindungen für den Ni-Si_a-Zustand des [NiFe]-H₂ase-Cofaktors betrachtet werden. Vorläufige elektrochemische Experimente deuten darauf hin, dass der $[Ni(\mu-SR)_2Fe]$ -Komplex 27 in der Lage ist, elektrokatalytisch Protonen zu reduzieren. Daher ist 27 nicht nur eine strukturelle und spektroskopische, sondern auch eine funktionelle [NiFe]-H₂ase-Modellverbindung.



Abbildung 8.27. Die nicht-S-oxygenierten, heterodimeren kationischen [NiFe]-Komplexe mit zwei (24 bzw. 25) und nur einem Carbonylliganden am Eisenzentrum mit unterschiedlichen Anionen (26 - 31) sowie zwei verschiedenen Nickelbausteinen.

Die Übertragung dieser beiden etablierten Syntheserouten auf die Herstellung von *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexen war dahingegen schwierig. Während bei der Verwendung des *S*-oxygenierten Nickelkomplexes [Ni(bmmp-daco)*SO*] in Produktgemischen zwar Hinweise auf die Bildung der gewünschten *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexe durch HR-ESI-MS (insbesondere auch durch die entsprechenden Isotopenmuster bei Verwendung der ¹⁸O-isotopenmarkierten Nickelvorläuferverbindung) erhalten wurden, konnten diese durch weitere Analysemethoden wie IR- oder ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie nicht erhärtet werden. Dahingegen verdeutlicht die Isolierung einiger Reaktionsprodukte, wie z.B. des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes **34** mit *S*-oxygenierten Nickelbausteinen als Metalloliganden oder des nicht-*S*-oxygenierten [NiFe]-Komplexes **35** mit [Ni(μ-SR)₂Fe]-Kern und [FeCl₄]⁻-Anion, dass die Verwendung des *S*-oxygenierten Nickelbausteins zu einem komplexen Reaktionsgeschehen führt (u. a. Redoxdisproportionierung und *S*-zentrierte Deoxygenierung).

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Stabilisierung einer Sulfenatoeinheit durch ein bzw. trotz eines *low-spin* Eisen(II)-Ions eine große synthetische Herausforderung darstellt. In einem hypothetischen *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplex, bei dem ein gemischter Thiolato-/Sulfenatonickelkomplex als Metalloligand an ein *low-spin* Fe(II)-Zentrum koordiniert ist, wird die Sulfenatoeinheit durch die Koordination an ein im Sinne des HSAB-Konzeptes relativ hartes *low-spin* Fe(II)-Ion vmtl. stärker polarisiert und ist damit schwächer als in Verbindung **21**, die ein - im Vergleich - nach dem HSAB-Konzept weicheres *high-spin* Fe(II)-Zentrum aufweist. Die stärkere Polarisation der Sulfenatoeinheit durch die Koordination an eine stärkere Lewis-Säure (*low-spin* Fe(II)) führt möglicherweise insgesamt zu einer höheren Reaktivität des Sulfenatoliganden und somit zu dem beobachteten komplexeren Reaktionsgeschehen.



zunehmende Lewis-Acidität des Fe(II)-Zentrums

Abbildung 8.28. Die Synthese von *S*-oxygenierten [NiFe]-Modellkomplexen mit *low-spin*-Fe(II)-Zentrum und Carbonylliganden gestaltet sich schwierig. Möglicherweise trägt die stärkere Polarisation und damit einhergehende Schwächung der S-O-Bindung durch Koordination an ein *low-spin* Fe(II)-Zentrum zu einer höheren Reaktivität der potentiellen Zielverbindungen bei.

Für die Synthese strukturell relevanter, biomimetischer *S*-oxygenierter [NiFe]-Komplexe stellte sich die Frage, ob und wie die Sulfenatoeinheit, anders als im Fall des *S*-oxygenierten [NiFe]-Modellkomplexes **21** mit *high-spin* Fe(II)-Zentrum, auch durch ein bzw. trotz eines *low-spin* Eisen(II)-Ions stabilisiert werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass die Antwort auf diese Frage von den Eigenschaften des zu verwendenden Eisenbausteins abhängen, dessen Redoxpotential, Spinzustand und Lewis-Acidität (bzw. Härte nach dem HSAB-Konzept^[62]) aufeinander abgestimmt sein müssen. Daher wird vorgeschlagen, in Zukunft die Eignung von Eisen(II)bausteinen mit sterisch anspruchsvolleren Cp-Derivaten wie z.B. Cp^{BIG} (Cp^{BIG} = C₅(4-nBuC₆H₄)₅)^[474] oder Liganden mit im Vergleich zu CN⁻ und CO geringerer Ligandfeldaufspaltung, wie z.B. Phosphite, für die Synthese *S*-oxygenierter [NiFe]-Komplexe mit *low-spin* Eisen(II)-Zentren zu untersuchen.

Teil VI Experimenteller Teil

9 Generelle Vorbemerkungen

9.1 Präparative Aspekte

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, zum Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer inerten Stickstoffatmosphäre unter Anwendung von Standardschlenktechniken oder in einer Stickstoffinertgasbox (*glovebox*) der Firma MBraun durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert und entgast.^[475]

9.1.1 Verwendete Chemikalien

Eisen(II)dibromid, $Fp[BF_4]$ sowie FpI wurden bei Sigma-Aldrich gekauft und ohne weitere Reinigung zur Synthese verwendet. ¹⁸O-isotopenmarkierte H₂O₂-Lösung (2-3 % in H₂O, 90 Atom-% isotopenmarkiert) wurde von Icon Isotopes bezogen. Andere Chemikalien wurden bei abcr, Acros, Alfa-Aesar, Fluka oder Merck gekauft. Deuterierte Lösungsmittel stammten von EurisoTop.

9.1.2 Synthese von Vorläuferverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt: [Ni(pda-bme)]^[373], [Ni(bmmp-daco)]^[451], [Ni(bmmp-daco)SO]^[451], β -Diketiminatosilylen 1^[160], [Fe^I(^{Dipp}Nacnac)tol]^[345,354,357], [Cp₂Fe][BArF]^[476], [Fe^{II}(^{Dipp}Nacnac) Cl₂Li(thf)_x]^[374,375], [Fe^{II}(^{Dep}Nacnac)(μ -H)]₂^[376,377].

9.2 Analytische Methoden

9.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden entweder mit einem Bruker Avance II 200 MHz oder einem Bruker Avance II 400 MHz aufgenommen. Die Präparation von luft- und hydrolyseempfindlichen Proben erfolgte mittels Standardschlenktechnik oder in einer Stickstoffinertgasbox. Besonders empfindliche Proben wurden in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen oder in mit einem Glasstopfen verschließbaren NMR-Röhrchen bzw. Young-NMR-Röhrchen mit Teflonschraubverschluss präpariert. Sofern nicht anders angegeben, wurden die NMR-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Aufnahme und Prozessierung erfolgte mit der Software Top Spin 3.5 pl 6. Die chemischen Verschiebungen werden in *parts per million* (ppm) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Zur Referenzierung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren dienten als interner Standard die Signale der jeweilig verwendeten Lösungsmittel.^[477] Die Signalmultiplizitäten werden wie folgt angegeben: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Septett (sept) und Multiplett (m). ¹³C-, ¹¹B- und ¹⁹F-Resonanzen sind, sofern nicht anders angegeben, Singuletts.

9.2.2 IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden von Proben als pulverförmige Feststoffe in einer Stickstoffinertgasbox mit einem Thermofisher iS5 IR-Spektrometer mit ATR-Diamant oder alternativ als Feststoff im KBr-Pressling mit einem Perkin Elmer Spectum 100 IR-Spektrometer unter aeroben Bedingungen und der OMNIC Software (Version 9.3.30) aufgenommen und prozessiert. Die Signalintensitäten werden wie folgt angegeben: stark (s), mittel (m), schwach (w).

9.2.3 Resonanz-Ramanspektroskopie

Resonanz-Ramanspektren wurden unter der Verwendung der 514 Emmissionsline eines Argon- Ionenlases (Innova 70, Coherent) zur Anregung der Probe und einem konfocalem Ramanspektrometer (Lab Ram HR-800 Jobin Yvon), welches mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera zur Datenaufzeichnung ausgestattet ist. Die typische Laserleistung betrug 0.5 mW. Die Komplexe wurden als pulverförmige Feststoffe unter Verwendung eines Linkam Cryostage THMS600 Kryostaten gemessen. Die Temperatur der Proben betrug während der gesamten Dauer der Messungen 80 K. Das Spektrometer wurde vor jedem Experiment mit Toluol als externem Standard kalibriert.

9.2.4 UV-vis Spektroskopie

UV-vis Spektren wurden mit einem Analytik Jena Specord S600 Spektrometer und dem WinAspect 2.3.1.0 Softwarepaket aufgenommen. Proben wurden in einer Stickstoffinertgasbox präpariert und in luftdicht-verschlossenen Küvetten außerhalb der Interbox gemessen.

9.2.5 Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde das Gerät SMP30 der Firma Stuart verwendet.

9.2.6 GC-MS

GC-MS-Experimente wurden mit dem Gerät GC-MS-QP2010 Plus der Firma Shimadzu unter Verwendung der Software GC-MS-solution (Version 2.71) durchgeführt. Die Temperatur des GC-Ofens betrug 40 °C, die Injektionstemperatur 240 °C. Es wurde der *split*-Injektionsmodus bei einem Druck von 49.5 kPa und einer Gasflussrate von 24.0 mL cm⁻¹ gewählt. Die Temperaturen der Ionenquelle sowie der Schnittstelle betrugen jeweils 300 °C. Das Temperaturprofil der Experimente ist in Tabelle 9.1 dargestellt.

Tabelle 9.1. Temperaturprofil der GC-MS-Experimente				
Heizrate / °C·min ⁻¹	T / °C	Haltezeit / min		
0	40	4		
10	200	0		
30	290	7		
9.2.7 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden durch das Messzentrum des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin mit dem Gerät Orbitrap LTQ XL der Firma Thermo Scientific aufgenommen.

9.2.8 Elementaranalytik

Die Elementaranalysen wurden durch das Messzentrum des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin mit einem Thermo FlashEA 1112 Organic Elemental Analyzer durchgeführt.

9.2.9 SQUID-Magnetometrie

Die magnetische Suszeptibilität wurde entweder von pulverförmigen Feststoffen oder von Lösungen in Eicosan (Schmelzpunkt $T_{Smp} = 310$ K) im Temperaturbereich T = 2 -270 K unter der Verwendung eines SQUID-Suszeptometers mit einer magnetischen Feldstärke von 1.0 T (MPMS-7, Quantum Design, kalibriert mit einer Standard Palladium-Referenzprobe, Fehler < 2%). Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichem Magnetfeld wurden bei 1, 4 und 7 T im Temperaturbereich von 2 -260 K durchgeführt, wobei die Magnetisierung äquidistant auf einer 1/T Temperaturskala gemessen wurde. Es wurden Quarz-Probenhalter mit O-Ring-Verschluss verwendet und die SQUID-Messkurven (Rohdaten) wurden um die Beiträge des Probenhalters und des Lösungsmittels korrigiert, in dem die korrespondierenden Messkurven von separaten Messungen ohne Probenmaterial abgezogen wurden. Die experimentellen Magnetisierungsdaten, die aus unabhängigen Simulationen der korrigierten SQUID-Messkurven erhalten worden sind, wurden ferner um diamagnetische Beiträge^[478] unter Verwendung von tabellierten Pascal-Konstanen^[479,480] sowie um Beiträge aus temperatur-unabhängigem Paramagnetismus korrigiert. Die Handhabung und Simulation der SQUID-Rohdaten sowie die Spin-Hamiltonoperator-Simulationen der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsdaten wurden unter Verwendung des julX Softwarepakets für Austauschgekoppelte Systeme (erhältlich von Dr. Eckhard Bill, MPI-CEC, per e-Mail an ebill@gwdg.de). Die Simulationen basieren auf dem gewöhnlichen Spin-Hamlitonoperator für ein- und zweikernige Komplexe mit lokalen Spins S_i :

$$\hat{\mathcal{H}}_{S} = -2JS_{1} \cdot S_{2} + \sum_{i=1,2} D_{i} [\hat{S}_{i,z}^{2} - \frac{1}{3}S_{i}(S_{i}+1) + \frac{E}{D_{i}}(\hat{S}_{i,x}^{2} - \hat{S}_{i,y}^{2})] + \mu_{B}\vec{B} \cdot g_{i} \cdot \hat{\vec{S}}_{i} \quad (9.1)$$

wobei *J* die Austauschkopplungskonstante, g_i der durchschnittliche elektronische g-Wert ist, und D_i sowie E/D die Parameter der axialen Nullfeldaufspaltung bzw. der Rhombizität sind. Für Monomere wurde der Austauschkopplungsterm weg gelassen.

Die Diagonalisierung des Gesamt-Hamiltonoperators wurde mit der ZHEEV Routine der LAPACK Bibliothek (erhältlich von Dr. E. Bill, MPI-CEC) und magnetische Momente wurden mittels der Eigenfunktionen unter Verwendung des Hellman-Feynman Theorems ber.:

$$\vec{\mu}_i(\vec{B}) = \langle \psi_i |^{d\vec{\mathcal{H}}} /_{d\vec{B}} | \psi_i \rangle \tag{9.2}$$

Die Pulversummierungen wurden unter Verwendung eines 16-Punkte Lebedev-Rasters^[481,482] ausgeführt.

9.2.10 ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie

⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren wurden mit einem konventionellem Spektrometer mit alternierender konstanter Beschleunigung der γ-Quelle (⁵⁷Co/Rh, 1.8 GBq), die auf Raumtemperatur gehalten wurde, aufgenommen. Die minimale experimentelle Linienbreite betrug 0.24 mm s⁻¹ (Halbwertsbreite). Die Temperatur der Probe wurde durch einen Oxford Instruments Variox Kryostat konstant auf 80 K gehalten. Isomerieverschiebungen sind referenziert auf metallisches Eisen bei 300 K. Die Nullfeldspektren wurden simuliert und Lorentz-Kurvenanpassungen vorgenommen unter Verwendung des Programs SL.mf (Dr. E. Bill, MPI-CEC).

9.2.11 EPR-Spektroskopie

X-band EPR-Spektren wurden mit einem Bruker ELEXSYS E500 Spektrometer aufgenommen, das mit einer Bruker Dualmodus Kavität (ER4116DM) sowie einem Oxford Instruments Helium Fluss-Kryostat (ESR 900) ausgestattet wurde. Als Mikrowelleneinheit wurde die *Bruker high-sensitivity Super-X* Brücke (ER-049X) mit integriertem Mikrowellenfrequenzzähler verwendet. Die Kontrolleinheit des Magnetfeldes (ER032T) wurde mit einer Bruker NMR Feldsonde (ER035M) extern kallibriert. Die Spektren wurden auf Grundlage einer Beschreibung eines Spin-Hamiltonoperators für den elektronischen Grundzustand der Moleküle simuliert (ohne Terme für ein anliegendes externes Magnetfeld und Zeeman-Auspaltung, *s.* ??). Die Simulationen wurden mit dem Programm SL.esim (Dr. E. Bill, MPI-CEC) durchgeführt, welches aus den $S = \frac{5}{2}$ Routinen nach Gaffney und Silverstone^[483] entwickelt wurde und insbesondere die dort beschriebene Berechnung von Übergangsfeldern auf Grundlage einer Newton-Raphson Iterationsmethode ausnutzt.

9.2.12 Einkristallröntgendiffraktometrie

Die Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurden an einem Oxford Diffraction Supernova Einkristalldiffraktometer mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.5418$ Å) bei T = 150 K durchgeführt. Geeignete Einkristalle wurden in hochviskosem perflourierten Öl auf einer Glaskapillare auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Absorptionskorrektur erfolgte semi-empirisch (*multi-scan*). Die Sturkturen wurden mit dem Programmpaket SHELX97^[484] unter Verwendung direkter oder Patterson Methoden gelöst und gegen F^2 unter Berücksichtigung aller unabhängiger Reflexe verfeinert. Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wenn im Folgenden nicht anders angegeben, wurden Wasserstoffatome isotrop nach dem Reitermodell verfeinert. Die Ergebnisse der einzelnen Strukturverfeinerungen sind im Anhang jeweils tabellarisch aufgeführt und Besonderheiten der Verfeinerung angegeben. Die in der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre* hinterlegten Kristallstrukturdaten sind in Tabelle 9.2 aufgeführt.

 Tabelle 9.2.
 In der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegte Kristallstrukturdaten.

Verbindung	Eintrag CCDC	
19	1515403	
21	1515404	

9.2.13 Cyclovoltammetrie (CV)

CV-Experimente wurden bei 295 K unter der Verwendung eines Biologic SP-150 Potentiostaten und einem Dreielektroden-Messaufbau in einer Stickstoffinertbox durchgeführt. Die Steuerung des Potentiostaten sowie die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der EC-Lab-Software V10.37. Als Arbeitselektrode wurde eine jeweils frisch polierte Glaskohle-Scheibenelektrode (Durchmesser 3 mm), als Gegenelektrode Pt-Draht und ein partiell oxidierter Silberdraht in Glasmantel mit Vycor-Frittenboden als Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Alle Cyclovoltammogramme sind gegen das $Cp_2Fe^{0/+1}$ -Redoxpaar referenziert, welches als interner Standard verwendet wurde. Als Leitsalz wurde [Bu₄N][PF₆] (Elektrochemiequalität von Sigma-Aldrich) verwendet. Der *iR-Drop*, d.h. der Spannungsabfall durch den inhärente Widerstand des Elektrolyten, wurde mittels der Impendanz Messtechnik und der in der EC-Lab-Software V10.37 implementierten *iR-Drop*-Kompensation kompensiert.

9.2.14 UV-vis-NIR Spektroelektrochemie

Das UV-vis-NIR-Spektroelektrochemieexperiment wurde unter Verwendung einer luftdicht-verschlossenen, optisch-transparenten Dünnschicht Elektrochemiezelle (OTTLE-Zelle)^[485] durchgeführt. Die OTTLE-Zelle wurde in der Probenhalterung eines J&M TIDAS Spektrophotometers befestigt. UV-vis-NIR-Spektren einer 1mM Lösung von 14 in THF (0.1 M [Bu₄N][PF₆]) wurden entweder gleichzeitig mit einem Cyclovoltammogramm aufgezeichnet, welches mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ aufgenommen wurde, oder mit gleichzeitigen Chronoamperometrie-Experimenten unter Verwendung eines Metrohm PGSTAT 100 Potentiostaten.

10 Experimentelle Daten zu Kapitel 5

10.1 Pyridinoxysilan HSiOPy (6)

Synthese: Das β -Diketiminatosilylen **1** (0.84 g, 1.9 mmol) und 2-Hydroxypyridin (0.18 g, 1.9 mmol) wurden nebeneinander vorgelegt und mit 60 mL n-Hexan (60 mL) versetzt. Die gelbe Suspension wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile destillativ im Unterdruck entfernt und der verbleibende, nahezu farblose Feststoff mit Diethylether extrahiert. Durch Konzentrieren des Extrakts und Kühlen auf -30 °C wurden farblose Kristalle erhalten (0.79 g, 1.5 mmol, η = 78 %). Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisieren in n-Hexan oder Diethylether bei 5 °C gezüchtet.

¹H-NMR (200.13 MHz, Benzol-*d*₆, 293 K):

$$\begin{split} &\delta = 7.46 - 7.42 \text{ (m, 1H, Py-H), } 7.23 - 6.97 \text{ (m, 6H, 2,6-i} \text{Pr}_2\text{C}_6\text{H3}\text{), } 6.75 - 6.66 \text{ (m, 1H, Py-H), } 6.14 - 6.07 \text{ (m, 2H, Py-H), } 5.54 \text{ (s, 1H, Si-H, }^1J_{Si,H} = 145.80 \text{ Hz}\text{), } 5.41 \text{ (d, }^4J_{H,H} = 0.78 \text{ Hz}, 1\text{H}, \gamma\text{-CH}\text{), } 4.01 \text{ (s, 1H, NCCH,H), } 3.73, 3.69, 3.67, 3.66 \text{ (sept, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{CHMe}_2\text{), } 3.43 \text{ (s, 1H, NCCH,H), } 1.51 \text{ (d, }^4J_{H,H} = 0.78 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{NCMe}\text{), } 1.37 \text{ (d, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CHMe}2\text{), } 1.27 \text{ (d, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CHMe}2\text{), } 1.17 \text{ (d, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CHMe}2\text{), } 1.16 \text{ (d, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CHMe}2\text{), } 1.14 \text{ (d, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CHMe}2\text{), } 1.03 \text{ (d, }^3J_{H,H} = 6.7 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CHMe}2\text{) ppm.} \end{split}$$

¹³C{H}-NMR (50.32 MHz, Benzol-*d*₆, 293 K):

δ = 161.0, 149.4, 149.2, 148.8, 148.7, 148.2 (⁴*C*-Dipp), 146.9 (Py-CH), 141.3 (⁴*C*-Py), 138,7 (Py-CH), 136.3, 135.9 (⁴*C*-Nacnac), 128.1, 124.7, 124.6, 124.3, (Dipp-CH), 117.7 (Py-CH), 112.4 (Py-CH), 103.9 (γ-CH), 86.7 (NCCH₂), 28.8, 28.6, 28.4, 28.2 (CH(CH₃)₂), 26.1, 25.6, 25.3, 25.3, 25.0, 24.9, 24.7, 24.0 (CH(CH₃)₂), 21.7 (NCCH₃) ppm.

²⁹Si-NMR (79.49 MHz, Benzol- d_6 , 293 K): δ = -52.0 ppm.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 540.3403 $[M^+H]^+$; 540.3405 ber. f. $[C_{34}H_{46}N_3OSi]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.): C: 75.44 (75.65), H: 8.91 (8.40), N: 7.91 (7.78) %.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 148 \ ^{\circ}C.$

IR (ATR-Diamant): $\hat{\nu}(Si-H) = 2211 \text{ cm}^{-1}$.

10.2 Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr₂ (7)

Synthese: Es wurden 200 mg (370 μ mol) Pyridinoxysilan 6 sowie 114 mg (370 μ mol) NiBr₂(dme) nebeneinander vorgelegt und in 30 mL Toluol supendiert. Das gelbe Reakti-

onsgemisch wurde für 16 Stunden bei 50 °C gerührt, wodurch eine rotbraune Suspension erhalten wurde. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wurde der verbleibende orangefarbene Feststoff dreimal mit je 4 mL n-Hexan gewaschen und anschließend mit insgesamt 30 mL DCM extrahiert. Die flüchtigen Bestandteile des orangefarbenen Extrakts wurden mittels Kältedestillation im Unterdruck entfernt, wodurch 210 mg (277 µmol, $\eta = 74\%$) eines rotbraunen Feststoffs erhalten wurden. Das Produkt kann aus Dichlormethan umkristallisiert werden.

¹H-NMR (200.13 MHz, DCM-*d*₂, 293 K):

δ = 9.07, 7.25, 6.56, 6.35 (m, 1H, Py-H), 7.42 – 7.27 (m, 6H, 2,6–iPr₂C₆H3), 5.89 (s,1H, γ-CH), 4.65 (sept, ³*J*_{*H*,*H*} = 6.6 Hz, 2H, CHMe₂), 3.27 (sept, ³*J*_{*H*,*H*} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 2.01 (s, 6H, NCMe), 2.04, 1.38, 1.28, 1.14 (d, ³*J*_{*H*,*H*} = 6.7 Hz, 6H, CHMe₂) ppm.

¹³C{H}-NMR (50.32 MHz,DCM-*d*₂, 293 K):

 $\delta = 174.1, 163.5 \ ({}^{4}C), 153.4 \ (Py-CH), 148.3, 145.7 \ ({}^{4}C), 140.6 \ (Py-CH), 134.5 \ ({}^{4}C), 129.9, 126.5, 125.1 \ (Dipp-CH), 117.6, 109.5 \ (Py-CH), 105.2 \ (\gamma-CH), 29.3, 25.0, 24.8, 24.7 \ (CH(CH_3)_2), 23.8 \ (NCCH_3) \ ppm.$

²⁹Si-NMR (79.49 MHz, DCM- d_2 , 293 K): $\delta = -47.8$ ppm.

HR-ESI-MS: m/z (%) = 676.1863 [M-Br]⁺; 676.1869 ber. f. $[C_{34}H_{45}BrN_3NiOSi]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.): C: 54.01 (53.85), H: 6.54 (5.98), N: 5.53 (5.54)%.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} > 210 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

10.3 Versuche zur nickelkatalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Entwicklung eines Katalyseprotokolls sowie die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden in explorativen Vorarbeiten von Dr. Saeed Raoufmogghadam durchgeführt. Die hier beschriebenen Experimente wurden davon unabhängig und eigenständig durchgeführt. Die Präparation der Autoklavenreaktion erfolgte zum Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unter einer inerten Stickstoffatmosphäre in einer Stickstoffinertgasbox. Die Reaktionsansätze wurden jeweils in ein Schraubdeckelgläschen eingewogen, welches anschließendmit einem Rührfisch ausgestattet sowie mit einem Septum und einer Kanüle zum Gasaustausch versehen wurde. Für jeden Reaktionsansatz wurden jeweils 150 mg (1 mmol) 4-Methoxy-Acetophenon in 1.5 mL Toluol- d_8 gelöst und bei T = 70 °C und 40 bar Wasserstoffdruck für 18 Stunden mit

- a) 2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex 11 (14 mg, 20 µmol),
- b) 2 mol% Ni(cod)₂ (5.5 mg, 20 μmol) und 2.2 mol% Pyridinoxysilan 6 (12 mg, 22 μmol) sowie
- c) ohne weitere Komponente (Kontrollreaktion)

zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Spritzenfilters filtriert und mittels GC,[†] GC-MS sowie ¹H-NMR-Spektroskopie (1-Brom-3,5bis(triflourmethyl)benzol als interner Standard) qualitativ und quantitativ untersucht (*s.* Tabelle 10.1).

Tabelle 10.1. Die Umsätze bzgl. eingesetzten 4-Methoxy-Acetophenons, Ausbeuten racemischen 1-(4-Methoxyphenyl)ethanols und Selektivitäten in den Versuchen a-c zur nickelkatalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon.

Reaktion	Umsatz	Selektivität	Ausbeute
a)	31%	6%	2%
b)	52%	35%	18%
c)	0%	_	

10.4 Versuch der Aktivierung von H₂ durch den Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex 11

Für die ¹H-NMR-spektroskopisch Verfolgung der H₂-Aktivierung wurden 22 mg (31 μ mol) Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11** in 0.75 mL Benzol-*d*₆ gelöst und in ein Young-NMR-Röhrchen mit Teflonschraubverschluss gegeben. Die Präparation der Probe erfolgte dabei zum Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unter einer inerten Stickstoffatmosphäre in einer Stickstoffinertgasbox. Anschließend erfolgte mittels Schlenktechnik der Austausch der N₂-Atmosphäre über der Lösung gegen H₂ (ca. 1 bar). Die Reaktion wurde in regelmäßigen Abständen ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Nach sieben Tagen Reaktionszeit wurde ein Äquivalent (5.4 μ L, ρ = 1.698 g mL⁻¹, 31 μ mol) 1-Brom-3,5-Bis(Triflourmethyl)-benzol als Standard zum Reaktionsansatz gegeben (Hamilton-Spritze) und so die Menge an gebildeten Cyclooctan bestimmt (η = 56%). Cyclooctan wurde ferner qualitativ mittels GC-MS nachgewiesen.

10.5 Versuche zur Erzeugung von Hydridspezies mit Li[Et₃BH] ausgehend vom Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr₂ (7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Durchführung der Reaktionen erfolgte jeweils im NMR-Maßstab in mit Glasstopfen verschließbaren NMR-Röhrchen. Für einen Reaktionsansatz wurden 20 mg (26 μ mol) des Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr₂ (7) direkt in das NMR-Röhrchen eingewogen und in 0.75 mL deuteriertem Lösungsmittel (THF-*d*₈ bzw. Toluol-*d*₈) unter Zurhilfenahme eines Ultraschallbades fein suspendiert. Bei -78 °C erfolgte die Zugabe von einem oder zwei Moläquivalenten Li[Et₃BH] (1M in THF), wobei ein sofortiger Farbumschlag nach braun zu beobachten war. Die Bildung der Hydridspezies wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

⁺ Die Gaschromatogramme wurden von Niklas Thiel aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Johannes Teichert (TU Berlin) aufgenommen.

10.6 Versuche zum Hydridtransfer von *in situ* erzeugten Hydridspezies auf CO₂

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Hydridspezies wurden *in situ*, wie oben beschrieben, erzeugt. Nach der ¹H-NMR-spektroskopischen Beobachtung der typischen Hydridsignale wurde nach ca. insgesamt 30 Minuten Reaktionsdauer die inerte Gasatmosphäre gegen CO₂ ausgetauscht. Der Verlauf der Reaktion wurde in regelmäßigen Abständen ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurde bei Reaktionsführung in THF-*d*₈ und der Verwendung eines Moläquivalents Li[Et₃BH] ein charakteristisches Signal von nickelkomplexiertem Formiat beobachtet. Nach ca. 25 Stunden Reaktionszeit wurde ein Äquivalent (4.5 μ L, ρ = 1.698 g mL⁻¹, 26 μ mol) 1-Brom-3,5-bis(triflourmethyl)benzol als Standard zum Reaktionsansatz gegeben (*via* Hamilton-Spritze) und so die Menge an gebildetem nickelkomplexiertem Formiat bestimmt (η = 8% bzgl. eingesetztem Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr₂ (7)).

11 Experimentelle Daten zu Kapitel 6

11.1 [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] (14)

Synthese: 495 mg (921 μ mol) [Fe^I(Dipp Nacnac)Tol] wurden in 30 mL Diethylether gelöst und auf -40 °C gekühlt. 283 mg (921 μ mol) [Ni(pda-bme)] wurden in 20 mL Diethylether suspendiert und ebenfalls auf -40 °C gekühlt. Die dunkelgrüne Lösung von [Fe^I(Dipp Nacnac)Tol] wurde via Kanüle zu dieser Suspension gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter starkem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Innherhalb von 15 minütogem Rühren bei Raumtemperatur wurde ein langsamer Wechsel zu einer dunkelroten, klaren Lösung beobachtet. Nach insgesamt 1.5 Stunden wurde die Reaktionslösung filtriert und zur Kristallisation des Produktes konzentriert. Nach drei Tagen wurde das Produkt als dunkelrote Kristalle erhalten (202 mg). Weiteres Konzentrieren der dekantierten Mutterlauge ergab weitere 356 mg dunkelrote Kristalle, was insgesamt eine Gesamtausbeute von 558 mg (741 μ mol, $\eta = 81\%$ isoliert) entspricht. Es ist auch möglich, das Lösungsmittel der filtrierten Reaktionslösung destillativ im Unterdruck zu entfernen, was nahezu quantitativ ein dunkelrotes Pulver liefert. Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Pulvers stimmt mit dem ¹H-NMR-Spektrum der aus Diethylether erhaltenen, dunkelroten Kristalle überein.

¹H-NMR (200.13 MHz, Benzol-*d*₆, 293 K):

 $\delta = 431.6 \text{ (s, br)}, 170.8 \text{ (s, br)}, 148.9 \text{ (s, br)}, 58.5 \text{ (s, br)}, 22.4 \text{ (s, br)}, 18.4 \text{ (s, br)}, 17.6 \text{ (s)}, 14.9 \text{ (s, br)}, 13.1 \text{ (s)}, 11.0 \text{ (s, br)}, 10.0 \text{ (s, br)}, 8.2 \text{ (s, br)}, 7.6 \text{ (s)}, 6.72 \text{ (m)}, 6.0 \text{ (s, br)}, 5.8 \text{ (m)}, -1.8 \text{ (s, br)}, -2.2 \text{ (s, br)}, -6.6 \text{ (s, br)}, -10.5 \text{ (s, br)}, -19.7 \text{ (s, br)}, -25.4 \text{ (s, br)}, -62.6 \text{ (s, br)} \text{ ppm.}$

¹H-NMR (200.13 MHz, THF-*d*₈, 293 K):

 δ = 425.6 (s, br), 172.0 (s, br), 150.6 (s, br), 59.5 (s, br), 21.6 (s, br), 17.4 (s, br), 14.8 (s), 13.6 (s, br), 13.5 (s), 10.4 (m, br), 6.6 (s, br), 6.3 (s, br), -1.2 (s, br), -2.5 (s, br), -6.5 (s, br), -10.1 (s, br), -25.2 (s, br), -29.0 (s, br), -42.1 (s, br), -64.5 (s, br) ppm.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3059$ (w), 2960 (s), 2926 (s), 2863 (m), 2343 (vw), 1564 (m), 1506 (vs), 1455 (vs), 1434 (vs), 1381 (w), 1385 (w), 1311 (vs), 1244 (m), 1142 (w), 1093 (m), 1015 (m), 977 (w), 802 (w), 772 (m), 755 (s), 734 (m), 514 (w) cm⁻¹.

HR-APCI-MS:

m/z (%) = 751.3041 [M]⁺; 751.3035 ber. f. $[C_{38}H_{61}FeN_4NiS_2]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.):

C: 60.15 (60.65), H: 8.16 (8.17), N: 7.30 (7.44), S:8.00 (8.52) %.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 144 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

Evans-Methode: $\vec{\mu}_{eff} = 3.8 \,\mu_B$ (in Benzol-*d*₆, 293 K).

UV-vis: $\lambda_{max} = 335 \ (\epsilon = 1.16 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 373 \ (\epsilon = 0.57 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 427 \ (\epsilon = 0.17 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 507 \ (\epsilon = 0.19 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 735 \ (\epsilon = 0.04 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 1103 \ (\epsilon = 0.02 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 1502 \ (\epsilon = 0.01 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}).$

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** $\delta = 0.78 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_O = 1.45 \text{ mm s}^{-1}$.

EPR (Toluolglas, T = 16 K, 9.6 GHz, 0.1 mW): $g_x = 5.5510$, $g_y = 2.5713$, $g_z = 1.6705$.

11.2 [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac][BArF] (14^{+[BArF]})

Synthese: 200 mg (0.27 mmol) **14** und 280 mg (0.27 mmol) [Cp₂Fe][BArF] wurden jeweils in 10 bzw. 5 mL THF gelöst und auf -70 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurde die Ferrocenium-Lösung via Kanüle zur Lösung von **14** gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von dunkelrot nach braun zu beobachten war. Nach drei Stunden wurde das Lösungsmittel destillativ im Unterdruck entfernt und ein brauner Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde fünf Mal mit je 2-3 mL n-Hexan gewaschen, um bei der Reaktion entstandenes Ferrocen zu entfernen. Nach Trocknung des gewaschenen Feststoff im partiellem Vakuum wurde das Produkt als braunes Pulver erhalten (130 mg, 0.17 mmol, $\eta = 65$ % isoliert).

¹H-NMR (200.13 MHz, THF-*d*₈, 293 K):

 $\delta = 420.3 \text{ (s, br)}, 200.2 \text{ (s, br)}, 197.2 \text{ (s, br)}, 124.5 \text{ (s, br)}, 113.6 \text{ (s, br)}, 37.8 \text{ (s, br)}, 22.5 \text{ (s, br)}, 21.7 \text{ (s, br)}, 12.9 \text{ (s, br)}, 11.4 \text{ (s, br)}, 10.7 \text{ (s, br)}, 10.6 \text{ (s, br)}, 9.4 \text{ (s, br)}, 8.8 \text{ (s, br)}, 7.8 \text{ (s, br)}, 7.5 \text{ (s, br)}, 7.2 \text{ (m, br)}, 4.1 \text{ (s, br)}, 3.9 \text{ (s, br)}, 2.0 \text{ (s, br)}, 1.3 \text{ (s, br)}, 1.2 \text{ (s, br)}, -4.4 \text{ (s, br)}, -14.1 \text{ (s, br)}, -15.6 \text{ (s, br)}, -29.3 \text{ (s, br)}, -91.8 \text{ (s, br)} \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling): $\tilde{v} = 3066$ (w), 2966 (m), 2934 (m), 2871 (m), 1610 (m), 1575 (w), 1510 (m), 1466 (m), 1443 (m), 1356 (vs), 1280 (vs), 1127 (vs), 888 (m), 839 (m), 713 (m), 682 (m), 671 (m) cm⁻¹.

HR-APCI-MS:

m/z (%) = 751.3019 [M]⁺; 751.3035 ber. f. $[C_{38}H_{61}FeN_4NiS_2]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.):

C: 48.67 (52.03), H: 4.55 (4.85), N: 3.09 (3.47), S: 3.20 (3.97) %.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 90 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

Evans-Methode: $\vec{\mu}_{eff} = 4.4 \,\mu_B$ (in THF-*d*₈, 293 K).

UV-vis: $\lambda_{max} = 333 \ (\epsilon = 0.99 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$, 373 $(\epsilon = 0.57 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$, 393 (sh, $\epsilon = 0.42 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 427 $(\epsilon = 0.17 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

EPR (Toluolglas, T = 10 K, 9.6 GHz, 1.0 mW): g = 10.1261.

11.3 [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnacl] (15)

Synthese: 330 mg (0.44 mmol)**14** und 56 mg (0.22 mmol) I₂ wurden jeweils in15 mLbzw 5 mL THF gelöst und auf -60 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wurde die Iodlösung via Kanüle zur Lösung von **14** gegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag von dunkelrot nach braun zu beobachten war. Nach 45 Minuten sowie Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel destillativ im Unterdruck entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten 289 mg (0.33 mmol, $\eta = 65$ % isoliert). Für die Rötgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden in einer konzentrierten Diethyletherlösung und Lagerung bei -30 °C für zwei Tage gezüchtet.

¹H-NMR (200.13 MHz, THF-*d*₈, 293 K):

 $\delta = 439.4 \text{ (s, br)}, 189.4 \text{ (s, br)}, 104.6 \text{ (s, br)}, 49.0 \text{ (s, br)}, 32.3 \text{ (s, br)}, 28.5 \text{ (s, br)}, 24.5 \text{ (s, br)}, 23.3 \text{ (s, br)}, 21.9 \text{ (s, br)}, 20.9 \text{ (s, br)}, 19.1 \text{ (s, br)}, 18.8 \text{ (s, br)}, 16.5 \text{ (s, br)}, 15.5 \text{ (s, br)}, 13.0 \text{ (s, br)}, 11.0 \text{ (s, br)}, 8.8 - 5.9 \text{ (m, br)}, 2.7 \text{ (s, br)}, -8.0 \text{ (s, br)}, -10.0 - -11.9 \text{ (m, br)}, -15.6 \text{ (s, br)}, -16.5 \text{ (s, br)}, -18.8 \text{ (s, br)}, -30.1 \text{ (s, br)}, -31.7 \text{ (s, br)}, -50.8 \text{ (s, br)}, -56.2 \text{ (s, br)}, -68.4 \text{ (s, br)} \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 2962 (s), 2929 (s), 2864 (m), 1608 (m), 1575 (m), 1508 (s), 1454 (vs), 1383 (m), 1350 (m), 1306 (s), 1246 (m), 1107 (w), 760 (w) cm⁻¹.

HR-APCI-MS:

m/z (%) = 878.2087 [M]⁺; 878.2080 ber. f. $[C_{38}H_{61}FeIN_4NiS_2]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.):

C: 53.63 (51.90), H: 8.16 (6.99), N: 5.74 (6.37), S: 5.45 (7.29) %.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 130 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

Evans-Methode: $\vec{\mu}_{eff} = 3.8 \,\mu_B$ (in THF-*d*₈, 293 K).

EPR (Toluolglas, T = 10 K, 9.6 GHz, 1.0 mW): g = 10.0687.

11.4 [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}NacnacCl] (16)

Synthese: 200 mg (0.65 mmol) [Ni(pda-bme)] wurden in 10 mL THF suspendiert sowie 390 mg (0.65 mmol) [Fe^{II}(Dipp Nacnac)Cl₂Li(thf)_x] in 30 mL THF gelöst und jeweils auf -60 °C gekühlt. Die Lösung der Eisenvorläuferverbindung wurde via Kanüle unter starkem Rühren zur Suspension des Nickelkomplexes gegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 45 Minuten wurde die Reaktionslösung filtriert und das Lösungsmittel destillativ im Unterdruck entfernt. Das Rohprodukt wurde drei Mal mit je 10 mL kaltem n-Hexan gewaschen und impartiellen Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten (360 mg, 0.46 mmol, $\eta = 71$ % isoliert). Für die Rötgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden in einer konzentrierten THF-lösung und Lagerung bei -30 °C für einen Tag gezüchtet.

¹H-NMR (200.13 MHz, THF-*d*₈, 293 K):

 $\delta = 393.1 \text{ (s, br)}, 162.7 \text{ (s, br)}, 82.2 \text{ (s, br)}, 40.6 \text{ (s, br)}, 33.5 \text{ (s, br)}, 24.3 \text{ (s, br)}, 20.4 \text{ (s, br)}, 19.1 \text{ (s, br)}, 16.2 \text{ (s, br)}, 14.3 \text{ (s, br)}, 13.2 \text{ (s, br)}, 11.4 \text{ (s, br)}, 10.7 \text{ (s, br)}, 8.7 \text{ (s, br)}, 7.2 \text{ (m, br)}, 10.7 \text{ (s, br)}, 10.7 \text$

br), 5.48 (s, br), 2.7 (m, br), 1.2 (m, br), 0.9(s, br), -6.2 (s, br), -10.1 (s, br), -11.6 (s, br), -15.2 (s, br), -18.6 (s, br), -34.9 (s, br), -52.2 - -57.9 (m, br) ppm.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3059$ (w), 2962 (s), 2929 (s), 2893 (m), 2866 (m), 1576 (m), 1510 (vs), 1456 (vs), 1437 (vs), 1379 (m), 1352 (m), 1308 (vs), 1246 (m), 1207 (w), 1142 (w), 1109 (m), 1093 (m), 1005 (m), 980 (w), 802 (w), 775 (m), 756 (m), 723 (m), 565 (w) cm⁻¹.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 786.2756 [M]⁺; 786.2724 ber. f. $[C_{38}H_{61}ClFeN_4NiS_2]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.):

C: 55.70 (57.92), H: 7.60 (7.80), N: 6.34 (7.11), S: 6.57 (8.17) %.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 179 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

Evans-Methode: $\vec{\mu}_{eff} = 3.5 \,\mu_B$ (in THF-*d*₈, 293 K).

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** δ = 1.03 mm s⁻¹, ΔE_O = 3.21 mm s⁻¹.

EPR (Toluolglas, T = 10 K, 9.6 GHz, 1.0 mW): g = 10.6525.

11.5 [Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac] (17)

Synthese: 130 mg (0.42 mmol) [Ni(pda-bme)] und 176 mg (0.21 mmol) [Fe^{II}(Dep Nacnac) (μ -H)]₂ wurden nebeneinander in einen Schlenkkolben eingewogen. Etwa 30 mL Diethylether wurden frisch von Li[AlH₄] in den Reaktionskolben kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Erwärmen auf Raumtemperatur für 3.5 Stunden gerührt. Nach anschließender Filtration, wurde das Filtrat konzentriert, um das Produkt bei -30 °C innerhalb von 12 Stunden zu kristallisieren. Das Produkt wurde nach Dekantieren der Mutterlauge und trocknen im partiellen Vakuum als dunkelrote Kristalle erhalten (160 mg, 0.22 mmol, η = 53 % isoliert).

¹H-NMR (200.13 MHz, Benzol-*d*₆, 293 K):

 $\delta = 164.7 \text{ (s, br)}, 144.5 \text{ (s, br)}, 59.6 \text{ (s, br)}, 50.8 \text{ (s, br)}, 29.7 \text{ (s, br)}, 23.0 \text{ (s, br)}, 20.4 \text{ (s, br)}, 14.5 \text{ (s, br)}, 12.2 \text{ (s, br)}, 11.8 \text{ (s, br)}, 10.6 \text{ (s, br)}, 9.1 \text{ (s, br)}, 6.9 \text{ (s, br)}, -1.7 \text{ (s, br)}, -7.9 \text{ (s, br)}, -11.7 \text{ (s, br)}, -14.2(\text{s, br)}, -15.5 \text{ (s, br)}, -16.4 \text{ (s, br)}, -20.3 - 21.9 \text{ (m, br)}, -27.0 \text{ (s, br)}, -38.6 \text{ (s, br)}, -41.7 \text{ (s, br)}, -54.8 \text{ (s, br)}, -79.1 \text{ (s, br)} \text{ ppm.}$

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3060$ (w), 2965 (s), 2930 (s), 2876 (m), 1623 (m), 1519 (m), 1442 (s), 1392 (vs), 1328 (w), 1265 (w), 1177 (m), 1107 (w), 1019 (w), 804 (w), 763 (w) cm⁻¹.

HR-APCI-MS:

m/z (%) = 723.2720 [M]⁺; 723.2722 ber. f. $[C_{36}H_{57}FeN_4NiS_2]^+$.

Elementaranalyse exp.(ber.):

C: 59.21 (59.68), H: 7.95 (8.17), N: 7.57 (7.93), S:8.43 (8.85) %.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 152 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

Evans-Methode: $\vec{\mu}_{eff} = 4.2 \,\mu_{B}$ (in Benzol-*d*₆, 293 K).

EPR (Toluolglas, T = 11 K, 9.6 GHz, 0.1 mW): $g_{(1)} = 5.9751, g_{(2)} = 2.0289.$

12 Experimentelle Daten zu Kapitel 7

12.1 [Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (19)

Synthese: Zu einer Suspension von 120 mg (560 µmol) Eisen(+II)bromid in 20 mL Acetonitril wurde unter Rühren eine Lösung von 200 mg (570 µmol) [Ni(bmmp-daco)] in 15 mL Acetonitrile gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als roter Feststoff erhalten (240 mg, 430 µmol, 77 % Ausbeute). Für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Diethyletherdampf in das Filtrat des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur erhalten. Der Komplex **22** ist löslich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril, und etwas schlechter auch in Tetrahydrofuran. Ferner ist Komplex **22** sehr gut in Alkoholen wie Methanol oder Ethanol löslich; jedoch wird mit der Zeit die Zersetzung der Verbindung beobachtet.

¹H-NMR (200.13 MHz, Methanol- d_4):

 $\delta = 0.95 (s, br), 1.93 (s, br), 2.61 (s, br), 3.33 (s, br) ppm.$

Evans-NMR (200.13 MHz, Methanol- d_4): $\vec{\mu}_{eff} = 4.9 \ \mu_B$.

Elementaranalyse exp.(ber.):

C: 31.64 (29.86), H: 5.00 (5.01), N: 5.07 (4.98), S:10.90 (11.39) %.

SQUID: $\vec{\mu}_{eff} = 4.9 \ \mu_B (S = 2).$

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** δ = 0.91 mm s⁻¹, ΔE_O = 3.10 mm s⁻¹.

UV-vis: $\lambda_{max} = 276 \ (\epsilon = 3.86 \cdot 10^3 \,\mathrm{M^{-1} cm^{-1}}), 372 \ (\epsilon = 3.27 \cdot 10^3 \,\mathrm{M^{-1} cm^{-1}}).$

Schmelzpunkt: T_{Smp} < 200 °C (Zersetzung).

12.2 [Ni(bmmp-daco)SOFeBr₂] (21)

Synthese: Zu einer Suspension von 61 mg (280 µmol) Eisen(+II)bromid in 15 mL Acetonitril wurde unter Rühren eine Lösung von 100 mg (280 µmol) [Ni(bmmp-daco)SO] in 10 mL Acetonitrile gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Umgebungstemperatur für zwei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als roter Feststoff erhalten (120 mg, 200 µmol, 72 % Ausbeute). Für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Diffusion von Diethyletherdampf in das Filtrat des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur erhalten. Der Komplex **21** ist löslich in polaren organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril, und etwas schlechter auch in Tetrahydrofuran. Ferner ist Komplex **21** sehr gut in Alkoholen wie Methanol oder Ethanol löslich; jedoch wird mit der Zeit die Zersetzung der Verbindung beobachtet.

¹H-NMR (200.13 MHz, Methanol- d_4): $\delta = 3.30$ (s, br), 2.54 (s, br), 1.44 (s, br), 1.29 (s,br) ppm.

Evans-NMR (200.13 MHz, Methanol- d_4): $\vec{\mu}_{eff} = 4.6 \mu_B$.

Elementaranalyse exp.(ber.): C: 29.57 (29.05), H: 4.84 (4.88), N: 4.50 (4.84), S:10.81 (11.08) %.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(SO) = 881 \text{ cm}^{-1}$

SQUID: $\vec{\mu}_{eff} = 4.9 \,\mu_{B} \,(S = 2).$

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** $\delta = 0.85 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_O = 2.95 \text{ mm s}^{-1}$.

UV-vis: $\lambda_{max} = 259$ (sh, $\epsilon = 3.78 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), 355 ($\epsilon = 3.43 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Schmelzpunkt: T_{Smp} < 200 °C (Zersetzung).

12.3 [Ni(bmmp-daco)S¹⁸O] (22)

Synthese: Die Reaktion wurde analog zu der von Darensbourg et al. publizierten Synthesevorschrift^[451] für den ¹⁶O-Komplex [Ni(bmmp-daco)*SO*] (**20**) unter Verwendung einer wässrigen Lösung von ¹⁸O-isotopoenmarkiertem H₂O₂ (2-3 % , 90 Atom- % isotopenmarkiert) durchgeführt. Die Reaktion ergab 200 mg (548 µmol, 35 % Ausbeute) des ¹⁸O-isotopenmarkierten Komplexes **22**.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(SO) = 897 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 365.1120 [NiS¹⁸O+H]⁺ (100%); 365.1112 ber. f.[C₁₄H₂₉FeN₂Ni¹⁸OS₂]⁺.

12.4 [Ni(bmmp-daco)S¹⁸OFeBr₂] (23)

Synthese: Die Reaktion wurde analog zur Synthese des ¹⁶O-Komplex **21** durchgeführt (*s*. oben). Ausgehend von 25 mg (68 µmol) [Ni(bmmp-daco) $S^{18}O$] (**22**) und 15 mg (70 µmol) Eisen(+II)bromid wurde das gewünschte Produkt als roter Feststoff erhalten (31 mg, 53 µmol, 78 % Ausbeute).

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(SO) = 847 \text{ cm}^{-1}$.

12.5 [Ni(pda-bme)Fp][BF₄] (24)

Synthese: Die Reaktion wurde unter striktem Lichtausschluss durchgeführt. 92 mg (300 μ mol) [Ni(pda-bme)] wurden in 10 mL DCM gelöst und mit einer Spritze zu einer gerührten Lösung von 102 mg (304 μ mol) Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tetrahydrofuraneisen(II) tetrafluoroborat (FpBF₄) in 10 mL DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 120 Minuten lang gerührt und anschließend auf 3 mL Lösungsmittelvolumen eingeengt. Das Produkt wurde durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan und Lagerung bei -30 °C innerhalb von 60 Minuten ausgefällt. Die überstehende Mutterlauge wurde dekantiert; das Produkt wurde dreimal mit je 3 mL n-Hexan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (152 mg, 249 μ mol, η = 83%) isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Acetonitrillösung bei 5 °C in der Dunkelheit erhalten.

¹**H-NMR (200.13 MHz, DCM-** d_2 **):** $\delta = 5.27$ (s, 5H, C₅ H_5), 3.70-3.39 (m, 2H, N- CH_2), 3.35-3.15 (m, 1H, N- CH_2), 3.02 - 2.68 (m, 4H, N- CH_2 - CH_3), 2.67 - 2.39 (m, 2H, N- CH_2), 2.38 - 2.16 (m, 1H, CH₂- CH_1H^a - CH_2), 2.11 - 1.92 (m, 1H, CH₂- CH_1H^b - CH_2), 1.84 - 1.60 (m, 3H, S- CH_2), 1.26 (m, 1H, S- CH_2), 1.05 (m, 3H, N- CH_2 - CH_3), 0.94 (m, 3H, N- CH_2 - CH_3) ppm.

¹³C{H}-NMR (50.3 MHz, DCM- d_2): $\delta = 212.0$ (CO), 211.9 (CO), 87.3 (C_5H_5), 64.7 (N– CH_2), 60.7 (N– CH_2), 54.6 (N– CH_2 – CH_3), 54.3 (N– CH_2 – CH_3), 44.8 (N– CH_2), 44.2 (N– CH_2), 31.3 (S– CH_2), 22.4 (CH₂– CH_2 – CH_2), 21.7 (S– CH_2), 4.7 (N– CH_2 – CH_3), 4.6 (N– CH_2 – CH_3) ppm.

¹⁹**F-NMR (188.3 MHz, DCM-** d_2): δ = -152.51 ppm.

¹¹B-NMR (64.2 MHz, DCM- d_2): δ = -1.09 ppm.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 2036$, 1973 cm⁻¹.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 427.0467 [M-2CO]⁺ (100%, 427.0470 ber. f. $[C_{16}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$), 483.0364 [M]⁺ (25%, 483.0368 ber. f. $[C_{18}H_{29}FeN_2NiO_2S_2]^+$), 455.0415 [M-CO]⁺ (5%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$).

UV-vis: $\lambda_{max} = 353 \text{ nm} (\epsilon = 3.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}).$

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 91 \ ^{\circ}C.$

12.6 [Ni(bmmp-daco)Fp][BF₄] (25)

Synthese: Die Reaktion wurde unter striktem Lichtausschluss durchgeführt. 103 mg (298 μ mol) *N*,*N*'-bis(dimethyl)mercaptopropyldiazacyclooctannickel(II) ([Ni(bmmp-daco)]) wurden in 10 mL DCM gelöst und mit einer Spritze zu einer gerührten Lösung von 100 mg (298 μ mol) Cyclopentadienyl-dicarbonyl-tetrahydrofu-ran-eisen(II) tetrafluoroborate (FpBF₄) in 10 mL DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur

120 Minuten lang gerührt und anschließend auf 5 mL Lösungsmittelvolumen eingeengt. Das Produkt wurde durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan und Lagerung bei -30 °C innerhalb von 20 Minuten ausgefällt. Die überstehende Mutterlauge wurde dekantiert; das Produkt wurde dreimal mit je 3 mL n-Hexan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (150 mg, 245 μ mol, η = 82%) isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Lagerung einer gesättigten Acetonitrillösung bei -30 °C in der Dunkelheit erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, DCM- d_2 , 298 K): $\delta = 5.19$ (s(b), 5H, C₅ H_5), 3.24 (m, 4H, N–C H_2 – CH₂–CH₂–N), 3.15 (m, 2H, N–CH, H^a –C(CH₃)₂S), 2.80 (m, 2H, N–C H_2 –CH₂–CH₂–N), 2.65 (s(b), 2H, N–CH, H^b –C(CH₃)₂S)), 2.55 (s(b), 4H, N–C H_2 –CH₂–CH₂–N), 2.06 (m, 2H, N–CH₂–CH₂–CH₂–N), 1.49 (s(b), 6H, N–CH₂–C(CH₃)₂–S), 1.46 (s(b), 6H, N–CH₂–C(CH₃)₂–S) ppm.

¹³C{H}-NMR (DEPT-135, 50.3 MHz, DCM-*d*₂, 298 K):

$$\begin{split} &\delta = 87.5 \ (C_5 H_5), 83.4 \ (N-C H_2-C (C H_3)_2-S), 78.3 \ (N-C H_2-C (C H_3)_2-S), 59.7 \ (N-C H_2-C H_2-C H_2-N), 58.7 \ (N-C H_2-C H_2-C H_2-N), 31.6 \ (N-C H_2-C (C H_3)_2-S), 29.0 \ (N-C H_2-C (C H_3)_2-S), 26.0 \ (N-C H_2-C H_2-C H_2-N) \ ppm. \end{split}$$

¹⁹**F-NMR (188.3 MHz, DCM-** d_2): δ = -151.12 ppm.

¹¹B-NMR (64.2 MHz, DCM- d_2): δ = -1.18 ppm.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 2028$, 1977 cm⁻¹.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 467.0771 [M-2CO]⁺ (100%, 467.0783 ber. f. $[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$), 523.0670 [M]⁺ (60%, 523.0681 ber. f. $[C_{21}H_{33}FeN_2NiO_2S_2]^+$), 495.0721 [M-CO]⁺ (5%,495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$).

UV-vis: $\lambda_{max} = 357 \ (\epsilon = 5.9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1})$, 503 $(\epsilon = 1.4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}) \text{ nm}$.

Schmelzpunkt: $T_{Smp} = 92 \ ^{\circ}C.$

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** $\delta = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.77 \text{ mm s}^{-1}$.

12.7 [Ni(pda-bme)FeCpCO][BF₄] (26)

Synthese: 50 mg (90 μ mol) **24** wurden in 20 mL DCM gelöst und unter statischem Unterdruck für 27 h mit einer Heraeus Noblelight HPK 125 W (λ_{max} = 365 nm) UV-Lampe bestrahlt. Während der Bestrahlung veränderte sich die Farbe des Reaktionsansatzes von dunkelrot nach rotbraun und kleine Mengen eines unlöslichen Niederschlags wurden gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch einen Spritzenfilter filtriert und auf ca. 2 mL konzentriert. Durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan und Lagerung bei -30 °C für 1 h wurde das Produkt ausgefällt. Die überstehende Mutterlauge wurde dekantiert; das Produkt wurde dreimal mit je 3 mL n-Hexan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als dunkelroter Feststoff (50

mg, 90 μ mol, η = 99%) isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Dichlormethanlösung mit 4 mL Toluol sowie 4 mL THF bei 5 °C erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, DCM- d_2): $\delta = 4.70$ (s, 5H, C₅ H_5), 3.34 (m, 2H, N–CH, H^a –CH₂–CH, H^a –N), 3.05 (m, 2H, N–CH, H^a –CH₃), 2.89 (m, 2H, N–CH, H^b –CH₃), 2.77 (m, 2H, N–CH, H^b –CH₂–CH, H^b –N), 2.62 (m, 2H, N–CH, H^a –CH₂–S), 2.44 (m, 2H, N–CH, H^a –CH₂–S), 1.99 (m, 3H (m, 2H, N–CH₂–CH, H^a –S und 1H N–CH₂–CH, H^e –CH₂–N), 1.33 (m, 6H, N–CH₂–CH₃) ppm.

¹³C{H}-NMR (50.3 MHz, DCM- d_2): $\delta = 223.3$ (CO), 82.2 (C_5H_5), 61.7 (N- CH_2 - CH_2 - CH_2 -N), 56.2 (N- CH_2 - CH_2 -S), 51.0 (N- CH_2 - CH_3 , 28.7 (N- CH_2 - CH_2 -S), 23.2 (N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -N) 8.7 (N- CH_2 - CH_3) ppm.

¹⁹**F-NMR (188.3 MHz, DCM-** d_2): δ = -152.95 ppm.

¹¹B-NMR (64.2 MHz, DCM- d_2): δ = -1.16 ppm.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1937 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 427.0466 [M-CO]⁺ (100%, 427.0470 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$), 455.0414 [M]⁺ (< 5%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$).

UV-vis: $\lambda_{max} = 309 \ (\epsilon = 3.9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}) \text{ nm}.$

Schmelzpunkt: T_{Smp} > 243 °C (Zersetzung).

12.8 [Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF₄] (27)

Synthese: 40 mg (65 μ mol) **25** wurden in 20 mL DCM gelöst und unter statischem Unterdruck für 24 h mit einer Heraeus Noblelight HPK 125 W ($\lambda_{max} = 365$ nm) UV-Lampe bestrahlt. Während der Bestrahlung veränderte sich die Farbe des Reaktionsansatzes von dunkelrot nach grün und kleine Mengen eines unlöslichen Niederschlags wurden gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch einen Spritzenfilter filtriert und auf ca. 2 mL konzentriert. Durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan und Lagerung bei -30 °C für 1 h wurde das Produkt ausgefällt. Die überstehende Mutterlauge wurde dekantiert; das Produkt wurde dreimal mit je 3 mL n-Hexan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als grüner Feststoff (34 mg, 58 μ mol, $\eta = 90\%$) isoliert. Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten 1,2-Difluorbenzollösung mit 3 mL Toluol sowie 5 mL Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.

¹**H-NMR (200.13 MHz, DCM-***d*₂**):** δ = 4.61 (s(b), 5H, C₅*H*₅), 3.60 (m, 2H, N–C*H*^{*a*}(H)–CH₂ – CH*H*^{*a*}–N), 2.91 - 2.60 (m, 6H, N–C*H*^{*b*}₂–CH₂–CH*^b*₂–N), 2.71 (m, 1H, N–CH₂–CH*,H*^{*a*} – CH₂–N), 2.53 (m, 4H, N–C*H*₂–C(CH₃)₂–S), 2.07 (m, 1H, N–CH₂–CH*H*^{*b*}–CH₂ – N), 1.92 (m, 2H, N–CH₂–CH*H*^{*b*}–CH₂–N), 1.70 (s(b), 6H, C(C*H*₃)(CH₃)–S), 1.14 (s(b), 6H, C(CH₃)(CH₃)–S) ppm.

¹³C{H}-NMR (50.3 MHz, DCM- d_2): $\delta = 80.8 (C_5H_5)$, 79.3 (N– CH_2 –C(CH₃)₂–S), 61.7 (N– C^aH_2 –CH₂– C^aH_2 –N), 56.6 (N– C^bH_2 –CH₂– C^bH_2 –N), 50.6 (⁴C(CH₃)₂–S), 31.1 (–C(CH₃)(CH₃)–S), 30.0 (N–CH₂– C^aH_2 –CH₂–N), 29.2 (–C(CH₃)(CH₃)–S), 23.0 (N–CH₂– C^bH_2 –CH₂–N) ppm.

¹⁹**F-NMR (188.3 MHz, DCM-** d_2): δ = -152.51 ppm.

¹¹**B-NMR (64.2 MHz, DCM-** d_2 **):** δ = -1.17 ppm.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1928 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 467.0787 [M-CO]⁺ (100%, 467.0783 ber. f. $[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$), 495.0736 [M]⁺ (< 5%, 495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$).

UV-vis: $\lambda_{max} = 380 \ (\epsilon = 2.9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}) \text{ nm}.$

Schmelzpunkt: $T_{Smp} > 183 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** δ = 0.36 mm s⁻¹, ΔE_O = 1.77 mm s⁻¹.

12.9 [Ni(pda-bme)FeCpCO][I] (28)

Synthese: 44 mg (145 μ mol) [Ni(pda-bme)] und 44 mg (145 μ mol) FpI wurden in 20 mL DCM gelöst und unter statischem Unterdruck für 75 h mit einer Heraeus Noblelight HPK 125 W ($\lambda_{max} = 365$ nm) UV-Lampe bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde keine Farbänderung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als brauner Feststoff (70 mg, 119 μ mol, $\eta = 83\%$) isoliert.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1901 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 427.0461 [M-CO]⁺ (100%, 427.0470 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$), 455.0408 [M]⁺ (< 5%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$).

12.10 [Ni(bmmp-daco)FeCpCO][I] (29)

Synthese: 50 mg (145 μ mol) [Ni(bmmp-daco)] und 44 mg (145 μ mol) FpI wurden in 20 mL DCM gelöst und unter statischem Unterdruck für 75 h mit einer Heraeus Noblelight HPK 125 W (λ_{max} = 365 nm) UV-Lampe bestrahlt. Während der Bestrahlung veränderte sich die Farbe des Reaktionsansatzes von dunkelrot nach grün und kleine Mengen eines unlöslichen Niederschlags wurden gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als grüner Feststoff (90 mg, 144 μ mol, η = 99%) isoliert.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1922 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 467.0780 [M-CO]⁺ (100%, 467.0783 ber. f. $[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$), 495.0726 [M]⁺ (25%, 495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$).

12.11 [Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆] (30)

Synthese: 70 mg (120 μ mol) **28** wurden in 5 mL Acetonitril gelöst und unter Rühren zu 24 mg (147 μ mol) [NH₄][PF₆] in5 mL Acetonitril gegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt mit insgesamt 8 mL DCM extrahiert, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels des rotbraunen Extrakts wurden 70 mg (116 μ mol, $\eta = 97\%$; $\eta = 80\%$ Gesamtausbeute bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von [Ni(pda-bme)]) eines braunes Feststoffs erhalten.

¹**H-NMR (200.13 MHz, DCM-***d*₂**):** δ = 4.70 (s, 5H, C₅*H*₅), 3.36 (m, 2H, N–CH,*H*^{*a*}–CH₂–CH,*H*^{*a*}–N), 3.10 (m, 2H, N–CH,*H*^{*a*}–CH₃), 2.89 (m, 2H, N–CH,*H*^{*b*}–CH₃), 2.78 (m, 2H, N–CH,*H*^{*b*}–CH₂–CH,*H*^{*b*}–N), 2.62 (m, 2H, N–CH,*H*^{*a*}–CH₂–S), 2.43 (m, 2H, N–CH,*H*^{*a*}–CH₂–S), 1.98 (m, 3H (m, 2H, N–CH₂–CH,*H*^{*a*}–S und 1H N–CH₂–CH,*H*^{*a*}–CH₂–N), 1.74 (m, 3H (N–CH₂–CH,*H*^{*b*}–S (2H) und N–CH₂–CH,*H*^{*b*}–CH₂–N (1H)), 1.33 (m, 6H, N–CH₂–CH₃) ppm.

¹³C{H}-NMR (50.3 MHz, DCM- d_2): $\delta = 82.2 (C_5H_5)$, 61.8 (N– CH_2 – CH_2 – CH_2 –N), 56.3 (N– CH_2 – CH_2 –S), 51.1 (N– CH_2 – CH_3), 28.8 (N– CH_2 – CH_2 –S), 23.3 (N– CH_2 – CH_2 – CH_2 –C), 8.7 (N– CH_2 – CH_3) ppm.

¹⁹**F-NMR (188.3 MHz, DCM-** d_2): δ = -73.18 (d, $J_{F,P}$ = 711 Hz) ppm.

³¹**P-NMR (81.0 MHz, DCM-** d_2): δ = -144 (sept, $J_{F,P}$ = 711 Hz) ppm.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1902 \text{ cm}^{-1}$. $\tilde{\nu}([PF_6]^-) = 832 \text{ cm}^{-1}$

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 427.0462 [M-CO]⁺ (100%, 427.0470 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$), 455.0408 [M]⁺ (55%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$) im Kationenmodus.

m/z (%) = 144.9643 [PF₆]⁻ (100%, 144.9636 ber. f. [PF₆]⁻) im Anionenmodus.

UV-vis: $\lambda_{max} = 369 \ (\epsilon = 3.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}) \text{ nm}.$

Schmelzpunkt: $T_{Smp} > 231 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

12.12 [Ni(bmmp-daco)FeCpCO][PF₆] (31)

Synthese: 90 mg (144 μ mol) **29** wurden in 5 mL Acetonitril gelöst und unter Rühren zu 24 mg (147 μ mol) [NH₄][PF₆] in 5 mL Acetonitril gegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel destillativ unter vermindertem Druck

entfernt und das Produkt mit 5 mL DCM extrahiert, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels des grünen Extrakts wurden 87 mg (136 μ mol, $\eta = 94\%$; $\eta = 93\%$ Gesamtausbeute bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von [Ni(bmmp-daco)]) eines grünen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (200.13 MHz, DCM- d_2): $\delta = 4.62$ (s(b), 5H, C₅ H_5), 3.63 (m, 2H, N–CH, H^a –CH₂ –CH, H^a –N), 2.92 - 2.56 (m, 7H, N–CH₂–C H^a (H)–CH₂–N (1H) und N–CH H^b –CH₂–CH, H^b –N (6H)), 2.53 (s, 4H, N–CH₂–C(CH₃)₂–S), 2.10-1.87 (m, 3H, N–CH₂–CH, H^b –CH₂–N, 1.71 (s(b), 6H, C(CH₃)(CH₃)–S), 1.14 (s(b), 6H, C(CH₃)(CH₃)–S) ppm.

¹³C{H}-NMR (50.3 MHz, DCM- d_2): $\delta = 224.5$ ((CO)), 80.8 (C_5H_5), 79.6 (N- CH_2 -C(CH₃)₂-S), 62.0 (N- C^aH_2 -CH₂- C^aH_2 -N), 56.8 (N- C^bH_2 -CH₂- C^bH_2 -N), 50.5 (4C (CH₃)₂-S), 31.1 (-C(CH_3)(CH₃)-S), 30.2 (N-CH₂- C^aH_2 -CH₂-N), 29.2 (-C(CH_3)(CH₃)-S), 23.4 (N-CH₂- C^bH_2 -CH₂-N) ppm.

¹⁹**F-NMR (188.3 MHz, DCM-** d_2): δ = -72.90 (d, $J_{F,P}$ = 711 Hz) ppm.

³¹**P-NMR (81.0 MHz, DCM-** d_2 **):** δ = -144 (sept, $J_{F,P}$ = 711 Hz) ppm.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1928 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 467.0772 [M-CO]⁺ (100%, 467.0783 ber. f. $[C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+$), 495.0720 [M]⁺ (85%, 495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$) im Kationenmodus.

m/z (%) = 144.9641 [PF₆]⁻ (100%, 144.9636 ber. f. [PF₆]⁻) im Anionenmodus.

UV-vis: $\lambda_{max} = 303 \ (\epsilon = 3.1 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}), 377 \ (\epsilon = 1.2 \cdot 10^3 \ \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}) \ \text{nm}.$

Schmelzpunkt: $T_{Smp} > 234 \ ^{\circ}C$ (Zersetzung).

12.13 Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)SOFp][BF₄] (32)

Die Reaktion wurde unter striktem Lichtausschluss durchgeführt. 77 mg (212 μ mol) [Ni(bmmp-daco)*SO*] wurden in 5 mL DCM gelöst und mit einer Spritze zu einer gerührten Lösung von 72 mg (214 μ mol) FpBF₄ in 10 mL DCM gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 90 Minuten lang gerührt und anschließend auf 1 mL Lösungsmittelvolumen eingeengt. Das Produkt wurde durch die Zugabe von 40 mL n-Hexan und Lagerung bei -30 °C innerhalb von 120 Minuten ausgefällt. Die überstehende Mutterlauge wurde dekantiert; der verbliebene Feststoff wurde dreimal mit je 3 mL n-Hexan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 50 mg eines roten Feststoffes erhalten. Die Isolierung des angestrebten Produktes gelang nicht; jedoch konnten durch HR-ESI-MS Hinweise auf dessen Bildung erhalten werden.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 2034 \text{ und } 1985 \text{ cm}^{-1}$.

HR-ESI-MS:

 $\begin{array}{l} m/z \ (\%) = 467.0778 \ [\text{M-O-2CO}]^+ \ (100\%, \ 467.0783 \ \text{ber. f.} \ [\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{NiS}_2]^+), \ 483.0721 \ [\text{M-2CO}]^+ \ (50\%, \ m/z = 483.0732 \ \text{ber. f.} \ [\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{NiOS}_2]^+), \ 523.0673 \ [\text{M-O}]^+ \ (10\%, \ 523.0681 \ \text{ber. f.} \ [\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{NiO}_2\text{S}_2]^+), \ 539.0620 \ [\text{M}]^+ \ (5\%, \ m/z = 539.0630 \ \text{ber. f.} \ [\text{C}_{21}\text{H}_{33} \ \text{FeN}_2\text{NiO}_3\text{S}_2]^+), \ 495.0723 \ [\text{M-O-CO}]^+ \ (< 5\%, \ 495.0732 \ \text{ber. f.} \ [\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{FeN}_2\text{NiO}_2]^+), \ 555.0570 \ [\text{M+O}]^+ \ (5\%, \ m/z = 555.0579 \ \text{ber. f.} \ [\text{C}_{21}\text{H}_{33} \ \text{FeN}_2\text{NiO}_4\text{S}_2]^+). \end{array}$

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** $\delta = 0.18 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.79 \text{ mm s}^{-1}$ (90 %); $\delta = 1.35 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 3.02 \text{ mm s}^{-1}$ (10 %).

12.14 Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)S¹⁸OFp][BF₄] (33)

Die Reaktion wurde analog zum Syntheseversuch für **32** durchgeführt und aufgearbeitet, wobei 77 mg (211 μ mol) [Ni(bmmp-daco) $S^{18}O$] **22** und 71 mg (211 μ mol) FpBF₄ verwendet wurden.

HR-ESI-MS:

m/z (%) = 467.0786 [M-¹⁸O-2CO]⁺ (100%, 467.0783 ber. f. [C₁₉H₃₃FeN₂NiS₂]⁺), 485.0775 [M-2CO]⁺ (30%, m/z = 485.0774 ber. f.[C₁₉H₃₃FeN₂Ni¹⁸OS₂]⁺), 523.0686 [M-¹⁸O]⁺ (< 5%, 523.0681 ber. f. [C₂₁H₃₃FeN₂NiO₂S₂]⁺), 541.0679 [M]⁺ (< 5%, m/z = 541.0672 ber. f. [C₂₁H₃₃FeN₂Ni¹⁸OO₂S₂]⁺), 495.0735 [M-¹⁸O-CO]⁺ (< 5%, 495.0732 ber. f. [C₂₀H₃₃FeN₂Ni OS₂]⁺).

12.15 Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)SOFeCpCO][BF₄] (37)

31 mg des aus der Reaktion von [Ni(bmmp-daco)*SO*] und FpBF₄ erhaltenen Feststoffs wurden in 15 mL DCM gelöst und unter statischem Unterdruck für 24 h mit einer Heraeus Noblelight HPK 125 W (λ_{max} = 365 nm) UV-Lampe bestrahlt. Während der Bestrahlung veränderte sich die Farbe des Reaktionsansatzes von dunkelrot nach braun und kleine Mengen eines unlöslichen Niederschlags wurden gebildet. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch einen Spritzenfilter filtriert und auf ca. 3 mL konzentriert. Durch die Zugabe von 20 mL n-Hexan und Lagerung bei -30 °C für 30 Min. wurde das Produkt ausgefällt. Die überstehende Mutterlauge wurde dekantiert; das Produkt wurde dreimal mit je 3 mL n-Hexan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurde ein brauner Feststoff erhalten. Die Isolierung des angestrebten Produktes gelang nicht; jedoch konnten durch HR-ESI-MS Hinweise auf dessen Bildung erhalten werden. Die säulenchromatografische Trennung der Bestandteile des Rohproduktes lieferte drei Fraktionen, von denen eine als der dreikernige [NiFeNi]-Komplex **34** sowie eine zweite als der heterodinukleare [NiFe]-Komplex **35** durch röntgenographische Untersuchung identifiziert wurden.

IR (ATR-Diamant): $\tilde{\nu}(CO) = 1928 \text{ cm}^{-1}$ (35).

HR-ESI-MS:

 $\begin{array}{l} m/z \ (\%) = 467.0775 \ [M-O-CO]^+ \ (100\%, 467.0783 \ ber. \ f. \ [C_{19}H_{33}FeN_2NiS_2]^+), 495.0723 \ [M-O]^+ \ (30\%, 495.0732 \ ber. \ f. \ [C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+), 483.0720 \ [M-CO]^+ \ (20\%, \ m/z = 483.0732 \ ber. \ f. \ [C_{19}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+, \ m/z = 483.0732 \ ber.), 511.0671 \ [M]^+ \ (<5\%, \ m/z = 511.0681 \ ber. \ f. \ [C_{20}H_{33}FeN_2NiO_2S_2]^+) \ . \end{array}$

⁵⁷**Fe-Mößbauer:** $\delta = 0.35 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$, $\Delta E_Q = 1.88 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ (60 %); $\delta = 1.23 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$, $\Delta E_Q = 3.02 \,\mathrm{mm \, s^{-1}}$ (40 %).

12.16 Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)S¹⁸OFeCpCO][BF₄] (38)

Die Reaktion wurde analog zum Syntheseversuch für **37** durchgeführt und aufgearbeitet, wobei 40 mg des Rohproduktes aus dem Syntheseversuch von **33** verwendet wurden.

HR-ESI-MS:

 $\begin{array}{l} m/z \ (\%) = 467.0782 \ [M^{-18}O\text{-CO}]^+ \ (100\%, \ 467.0783 \ \text{ber. f.} \ [C_{19}H_{33}\text{FeN}_2\text{NiS}_2]^+), \ 485.0775 \ [M\text{-CO}]^+ \ (65\%, \ m/z \ = \ 485.0774 \ \text{ber. f.} \ [C_{19}H_{33}\text{FeN}_2\text{Ni}^{18}\text{OS}_2]^+), \ 495.0724 \ [M^{-18}\text{O}]^+ \ (25\%, \ 495.0732 \ \text{ber. f.} \ [C_{20}H_{33}\text{FeN}_2\text{NiOS}_2]^+), \ 513.0720 \ [M]^+ \ (< \ 5\%, \ m/z \ = \ 513.0723 \ \text{ber. f.} \ [C_{20}H_{33}\text{FeN}_2\text{Ni}^{18}\text{OOS}_2]^+). \end{array}$

12.17 Syntheseversuch [Ni(bmmp-daco)SOFeCpCO][I]

40 mg (110 μ mol) [Ni(bmmp-daco)] und 33 mg (110 μ mol) FpI wurden in 40 mL DCM gelöst und unter statischem Unterdruck mit einer Heraeus Noblelight HPK 125 W (λ_{max} = 365 nm) UV-Lampe bestrahlt. Während der Bestrahlung veränderte sich die Farbe des Reaktionsansatzes von rotbraun nach braun und bereits nach ca. 9 Stunden wurde die Bildung von Kristallen beobachtet. Die röntgenographische Untersuchung dieser Kristalle lieferte den trinuklearen [NiFeNi]-Komplex **36** als Produkt.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Hoffmann, J. Kovac und M. Weisberg (Hrsg.), *Roald Hoffmann on the philosophy, art, und science of chemistry*, Oxford University Press, New York, **2012**.
- [2] U. Brandes, M. Erlhoff und N. Schemmann, *Designtheorie und Designforschung*, *UTB Design*, Fink, Paderborn, 1. Aufl., **2009**.
- [3] F. C. Erasmus, no no position: [die Designer, der Designer, das Design], Books on Demand, Norderstedt, 2. Aufl., 2012.
- [4] R. Breslow, Chem. Soc. Rev., 1972, 1, 553.
- [5] R. Breslow, Pure Appl. Chem., 1994, 66.
- [6] R. Breslow, Chemistry & Biology, 1998, 5, R27.
- [7] R. Breslow, Acc. Chem. Res., 2002, 28, 146.
- [8] R. Breslow (Hrsg.), Artificial enzymes, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Aufl., 1. Nachdruck, 2006.
- [9] R. Breslow, J. Biol. Chem., 2009, 284, 1337.
- [10] R. J. Hooley, Nature Chem., 2016, 8, 202.
- [11] S. Ogo, Dalton Trans., **2010**, 39, 2963.
- [12] G. F. Swiegers, Bioinspiration und Biomimicry in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2012.
- [13] W. Weigand und P. Schollhammer (Hrsg.), Bioinspired catalysis: Metal-sulfur complexes, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 2015.
- [14] W. Kaim und B. Schwederski, Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen, Teubner Studienbücher Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 4., durchgesehene Aufl., 2005.
- [15] S. Herres-Pawlis und P. Klüfers, *Bioanorganische Chemie: Metalloproteine, Methoden und Modelle*, **2016**.
- [16] Richard H. Holm und Edward I. Solomon (Hrsg.), *Bioinorganic Enzymology*, 96. Ausg., 1996.
- [17] R. H. Holm und E. I. Solomon, Chem. Rev., 2004, 104, 347.
- [18] R. van Eldik, Chem. Rev., 2005, 105, 1917.
- [19] R. H. Holm und E. I. Solomon (Hrsg.), Bioinorganic Enzymology II, 114. Ausg., 2014.
- [20] R. Lee, Science, 2011, 333, 569.
- [21] United Nations und Project everyone, The global goals for a sustainable development, 2015.
- [22] United Nations, Sustainable Development Goals: 17 Goals to transform our world, **2016**.
- [23] P. T. Anastas und J. C. Warner, Green chemistry: Theory and practice, Oxford Univ. Press, Oxford, 1. Taschenbuchaufl., 2000.
- [24] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt und U. Schneidewind, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 414.
- [25] N. S. Lewis und D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci., 2006, 103, 15729.

- [26] E. Serrano-Torregrosa und J. Garcia-Martinez (Hrsg.), The chemical element: Chemistry's contribution to our global future, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- [27] S. A. Matlin, G. Mehta, H. Hopf und A. Krief, Nature Chem., 2015, 7, 941.
- [28] J. Garcia Martinez, Chem. Int., 2016, 38.
- [29] F. Krause, H. Bossel und K. F. Müller-Reißmann, Energie-Wende: Wachstum und Wohlstand ohne Erdöl und Uran; ein Alternativ-Bericht des Öko-Instituts/Freiburg, S. Fischer, Frankfurt/M., 3. Aufl., 1981.
- [30] Öko-Institut e.V., Energiewende, 2015.
- [31] T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets und D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6474.
- [32] M. Graetzel, Acc. Chem. Res., 2002, 14, 376.
- [33] A. J. Bard und M. A. Fox, Acc. Chem. Res., 2002, 28, 141.
- [34] S. Chu und A. Majumdar, Nature, 2012, 488, 294.
- [35] D. G. Nocera, Acc. Chem. Res., 2017, 50, 616.
- [36] J. Barber, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 185.
- [37] D. G. Nocera, Acc. Chem. Res., 2012, 45, 767.
- [38] L. Schlapbach und A. Zuttel, Nature, 2001, 414, 353.
- [39] U. Eberle, M. Felderhoff und F. Schüth, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 6608.
- [40] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid und R. Freymann, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 2767.
- [41] J. O. Bockris und E. Justi, Wasserstoff, Energie f
 ür alle Zeiten: Konzept einer Sonnen-Wasserstoff-Wirtschaft, Augustus-Verl., Augsburg, Sonderausg., 1990.
- [42] G. A. Olah, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2636.
- [43] G. A. Olah, A. Goeppert und G. K. S. Prakash, Beyond oil and gas: The methanol economy, Wiley-VCH, Weinheim, 2. aktual. u. vergr. Aufl., 2009.
- [44] G. A. Olah, G. K. S. Prakash und A. Goeppert, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 12881.
- [45] M. Bertau und F. Asinger, Methanol: The basic chemical and energy feedstock of the future: Asinger's vision today, Springer, Heidelberg, 2014.
- [46] S. Foit, R.-A. Eichel, I. C. Vinke und de Haart, Lambertus G J, Angew. Chem. Int. Ed., 2016.
- [47] K. K. Sakimoto, N. Kornienko und P. Yang, Acc. Chem. Res., 2017, 50, 476.
- [48] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun und W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 7296.
- [49] M. H. Lim und Y. Lu, Curr. Op. Chem. Bio., 2015, 25, vii.
- [50] B. Mondal, J. Song, F. Neese und S. Ye, Curr. Opin. Chem. Bio., 2015, 25, 103.
- [51] W. Lubitz, E. Reijerse und M. van Gastel, Chem. Rev., 2007, 107, 4331.
- [52] J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza und Y. Nicolet, Chem. Rev., 2007, 107, 4273.
- [53] W. Lubitz, H. Ogata, O. Rüdiger und E. Reijerse, Chem. Rev., 2014, 114, 4081.
- [54] D. Schilter, J. M. Camara, M. T. Huynh, S. Hammes-Schiffer und T. B. Rauchfuss, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 8693.
- [55] P. A. Ash, R. Hidalgo und K. A. Vincent, ACS Catal., 2017, 7, 2471.
- [56] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey und J. C. Fontecilla-Camps, *Nature*, **1995**, 373, 580.
- [57] A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian,

M. Frey und J. C. Fontecilla-Camps, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 12989.

- [58] R. P. Happe, W. Roseboom, A. J. Pierik, S. P. J. Albracht und K. A. Bagley, *Nature*, 1997, 385, 126.
- [59] E. Garcin, X. Vernede, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey und J. C. Fontecilla-Camps, *Structure*, **1999**, 7, 557.
- [60] M. Y. Darensbourg, W. Weigand, C. S. A. Baltazar, M. C. Marques, C. M. Soares, A. M. DeLacey, Inês A. C. Pereira und P. M. Matias, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 2011, 948.
- [61] C. Wombwell, C. A. Caputo und E. Reisner, Acc. Chem. Res., 2015.
- [62] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533.
- [63] J. J. G. Moura, M. Teixeira und I. Moura, Pure Appl. Chem., 1989, 61.
- [64] H. Ogata, T. Krämer, H. Wang, D. Schilter, V. Pelmenschikov, M. van Gastel, F. Neese, T. B. Rauchfuss, L. B. Gee, A. D. Scott, Y. Yoda, Y. Tanaka, W. Lubitz und S. P. Cramer, *Nature Comm.*, **2015**, *6*, 7890.
- [65] M. Kampa, M.-E. Pandelia, W. Lubitz, M. van Gastel und F. Neese, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 3915.
- [66] B. J. Murphy, R. Hidalgo, M. M. Roessler, R. M. Evans, P. A. Ash, W. K. Myers, K. A. Vincent und F. A. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., 2015.
- [67] S. O. Nilsson Lill und Per E. M. Siegbahn, Biochem., 2009, 48, 1056.
- [68] V. M. Fernandez, E. Hatchikian und R. Cammack, *Biochim. Biophys. Acta Protein* Structure and Molecular Enzymology, **1985**, 832, 69.
- [69] S. Albracht, M. L. Kalkman und E. C. Slater, *Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics*, **1983**, 724, 309.
- [70] H. Ogata, S. Hirota, A. Nakahara, H. Komori, N. Shibata, T. Kato, K. Kano und Y. Higuchi, *Structure*, **2005**, *13*, 1635.
- [71] A. Volbeda, L. Martin, C. Cavazza, M. Matho, B. W. Faber, W. Roseboom, S. P. J. Albracht, E. Garcin, M. Rousset und J. C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2005, 10, 239.
- [72] M. van Gastel, M. Stein, M. Brecht, O. Schröder, F. Lendzian, R. Bittl, H. Ogata, Y. Higuchi und W. Lubitz, J. Biol. Inorg. Chem., 2006, 11, 41.
- [73] A. Volbeda, L. Martin, E. Barbier, O. Gutierrez-Sanz, A. L. de Lacey, P.-P. Liebgott, S. Dementin, M. Rousset und J. C. Fontecilla-Camps, J. Biol. Inorg. Chem., 2015, 20, 11.
- [74] T. Kramer, M. Kampa, W. Lubitz, M. van Gastel und F. Neese, Chem. Bio. Chem., 2013, 14, 1898.
- [75] C. Fichtner, C. Laurich, E. Bothe und W. Lubitz, *Biochem.*, 2006, 45, 9706.
- [76] B. Bleijlevens, B. W. Faber und S. P. Albracht, J. Biol. Inorg. Chem., 2001, 6, 763.
- [77] A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer und G. L. Waldrop, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 6621.
- [78] M. Can, F. A. Armstrong und S. W. Ragsdale, Chem. Rev., 2014, 114, 4149.
- [79] A. Volbeda und J. C. Fontecilla-Camps, Dalton Trans., 2005, 3443.
- [80] L. Bhatnagar, J. A. Krzycki und J. G. Zeikus, FEMS Microbiology Letters, 1987, 41, 337.
- [81] B. Santiago und O. Meyer, FEMS Microbiology Letters, 1996, 136, 157.

- [82] S. Menon und S. W. Ragsdale, Biochem., 1996, 35, 15814.
- [83] J. Heo, M. T. Wolfe, C. R. Staples und P. W. Ludden, J. Bacter., 2002, 184, 5894.
- [84] V. C.-C. Wang, S. T. A. Islam, M. Can, S. W. Ragsdale und F. A. Armstrong, J. Phys. Chem. B, 2015, 119, 13690.
- [85] J. J. Baschuk und X. Li, Int. J. Ener. Res., 2001, 25, 695.
- [86] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang und J. Shen, J. Pow. Sourc., 2007, 165, 739.
- [87] Paul A. Lindahl, Biochem., 2002, 41, 2097.
- [88] H. Dobbek, Science, 2001, 293, 1281.
- [89] H. Dobbek, V. Svetlitchnyi, J. Liss und O. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 5382.
- [90] C. L. Drennan, J. Heo, M. D. Sintchak, E. Schreiter und P. W. Ludden, Proc. Nat. Acad. Sci., 2001, 98, 11973.
- [91] T. I. Doukov, T. M. Iverson, J. Seravalli, S. W. Ragsdale und C. L. Drennan, Science, 2002, 298, 567.
- [92] C. Darnault, A. Volbeda, E. J. Kim, P. Legrand, X. Vernede, P. A. Lindahl und J. C. Fontecilla-Camps, *Nature Struc. Bio.*, **2003**, *10*, 271.
- [93] M. E. Anderson und P. A. Lindahl, Biochem., 1996, 35, 8371.
- [94] J. Fesseler, J.-H. Jeoung und H. Dobbek, Angew. Chem. Int. Ed., 2015.
- [95] Y. Kung, T. I. Doukov, J. Seravalli, S. W. Ragsdale und C. L. Drennan, *Biochem.*, 2009, 48, 7432.
- [96] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig und B. Braun, Inorg. Chem., 2014, 53, 6867.
- [97] D. S. Newsome, Cat. Rev., 2006, 21, 275.
- [98] C. Ratnasamy und J. P. Wagner, Cat. Rev., 2009, 51, 325.
- [99] J.-H. Jeoung und H. Dobbek, Science, 2007, 318, 1461.
- [100] D. W. Stephan und G. Erker, Chem. Sci., 2014, 5, 2625.
- [101] D. W. Stephan und G. Erker, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 6400.
- [102] E. Bouwman und J. Reedijk, Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 1555.
- [103] V. Artero und M. Fontecave, Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 1518.
- [104] W. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, Spencer, D. J. E., A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson und M. Schröder, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2005, 102, 18280.
- [105] F. Gloaguen und T. B. Rauchfuss, Chem. Soc. Rev., 2008, 38, 100.
- [106] C. Tard und C. J. Pickett, Chem. Rev., 2009, 109, 2245.
- [107] T. R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave und V. Artero, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 270 271, 127.
- [108] C.-H. Lai, J. H. Reibenspies und M. Y. Darensbourg, Angew. Chem. Int. Ed., 1996, 35, 2390.
- [109] Z. Li, Y. Ohki und K. Tatsumi, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 8950.
- [110] C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg und M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 10103.
- [111] V. Artero und M. Fontecave, Compt. Rend. Chim., 2008, 11, 926.
- [112] B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss und D. L. Gray, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6942.
- [113] B. E. Barton und T. B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 14877.
- [114] S. Canaguier, M. Field, Y. Oudart, J. Pécaut, M. Fontecave und V. Artero, Chem. Comm., 2010, 46, 5876.

- [115] K. Weber, T. Krämer, H. S. Shafaat, T. Weyhermüller, E. Bill, M. van Gastel, F. Neese und W. Lubitz, J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 20745.
- [116] S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka und T. Ohhara, *Science*, 2013, 339, 682.
- [117] B. C. Manor und T. B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 11895.
- [118] D. Brazzolotto, M. Gennari, N. Queyriaux, T. R. Simmons, J. Pécaut, S. Demeshko, F. Meyer, M. Orio, V. Artero und C. Duboc, *Nature Chem.*, 2016, 8, 1054.
- [119] S. Ding, P. Ghosh, A. M. Lunsford, N. Wang, N. Bhuvanesh, M. B. Hall und M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 12920.
- [120] P. Ghosh, M. Quiroz, N. Wang, N. Bhuvanesh und M. Y. Darensbourg, Dalton Trans., 2017, 46, 5617.
- [121] C. U. Perotto, G. Marshall, G. J. Jones, E. Stephen Davies, W. Lewis, J. McMaster und M. Schröder, *Chem. Comm.*, 2015, 51, 16988.
- [122] G. M. Chambers, M. T. Huynh, Y. Li, S. Hammes-Schiffer, T. B. Rauchfuss, E. Reijerse und W. Lubitz, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 419.
- [123] D. Schilter, T. B. Rauchfuss und M. Stein, Inorg. Chem., 2012, 51, 8931.
- [124] G. Steinfeld und B. Kersting, Chem. Comm., 2000, 205.
- [125] O. A. Ulloa, M. T. Huynh, C. P. Richers, J. A. Bertke, M. J. Nilges, S. Hammes-Schiffer und T. B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc., 2016.
- [126] J. A. Cracknell, A. F. Wait, O. Lenz, B. Friedrich und F. A. Armstrong, Proc. Natl. Acad. Sci., 2009, 106, 20681.
- [127] B. Friedrich, J. Fritsch und O. Lenz, Curr. Op. Biotech., 2011, 22, 358.
- [128] M. Y. Darensbourg und W. Weigand, Eur. J. Inorg. Chem., 2011, 2011, 994.
- [129] M. T. Stiebritz und M. Reiher, Chem. Sci., 2012, 3, 1739.
- [130] L. Lauterbach und O. Lenz, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 17897.
- [131] M. Horch, L. Lauterbach, M. A. Mroginski, P. Hildebrandt, O. Lenz und I. Zebger, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 2555.
- [132] S. Yao, C. Herwig, Y. Xiong, A. Company, E. Bill, C. Limberg und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 7054.
- [133] D. Huang und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 4693.
- [134] S. C. Lee, W. Lo und R. H. Holm, Chem. Rev., 2014, 114, 3579.
- [135] R. H. Holm und W. Lo, Chem. Rev., 2016, 116, 13685.
- [136] S. Ciurli, P. K. Ross, M. J. Scott, S. B. Yu und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5415.
- [137] R. Panda, Y. Zhang, C. C. McLauchlan, P. Venkateswara Rao, F. A. Tiago de Oliveira, E. Munck und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 6448.
- [138] J. Zhou, M. J. Scott, Z. Hu, G. Peng, E. Munck und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 10843.
- [139] J. Zhou, J. W. Raebiger, C. A. Crawford und R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 6242.
- [140] S. Groysman und R. H. Holm, *Biochem.*, 2009, 48, 2310.
- [141] J. Sun, C. Tessier und R. H. Holm, Inorg. Chem., 2007, 46, 2691.
- [142] S. Ogo, Y. Mori, T. Ando, T. Matsumoto, T. Yatabe, K.-S. Yoon, H. Hayashi und M. Asano, Angew. Chem. Int. Ed., 2017.
- [143] S. Ogo, Y. Mori, T. Ando, T. Matsumoto, T. Yatabe, K.-S. Yoon, H. Hayashi und

M. Asano, Angew. Chem., 2017, 165, 739.

- [144] Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, R. West, W. Steiner und D. Chapman, Organometallics, 2003, 22, 3250.
- [145] Y. Mizuhata, T. Sasamori und N. Tokitoh, Chem. Rev., 2009, 109, 3479.
- [146] E. Rivard, Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 989.
- [147] B. Gehrhus und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem., 2001, 617-618, 209.
- [148] N. J. Hill und R. West, J. Organomet. Chem., 2004, 689, 4165.
- [149] M. Kira, J. Organomet. Chem., 2004, 689, 4475.
- [150] P. Pyykko, Chem. Rev., 1988, 88, 563.
- [151] P. P. Power, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 2939.
- [152] N. V. Sidgwick, W. Wardlaw und R. Whytlaw-Gray, Ann. Rep. Prog. Chem., 1933, 30, 82.
- [153] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo und G. Bertrand, J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6463.
- [154] A. J. Arduengo, Acc. Chem. Res., 1999, 32, 913.
- [155] D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup und G. Bertrand, Organometallics, 2011, 30, 5304.
- [156] R. H. Crabtree, Coord. Chem. Rev., 2013, 257, 755.
- [157] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler und F. Glorius, Nature, 2014, 510, 485.
- [158] A. J. Arduengo, R. L. Harlow und M. Kline, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 361.
- [159] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner und N. Metzler, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 2691.
- [160] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen und D. Lentz, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 9628.
- [161] B. Gehrhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese und D. Bläser, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 116, 1931.
- [162] R. West und M. Denk, Pure Appl. Chem., 1996, 68.
- [163] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto und C. Kabuto, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 9722.
- [164] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull und R. B. Oswald, Angew. Chem., 2006, 118, 4052.
- [165] C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull und R. B. Oswald, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 3948.
- [166] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn und D. Stalke, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 1123.
- [167] H. Ottosson und P. G. Steel, Chem. Eur. J., 2006, 12, 1576.
- [168] S. Yao, Y. Xiong und M. Driess, Organometallics, 2011, 30, 1748.
- [169] M. Driess, Nature Chem., 2012, 4, 525.
- [170] B. Blom und M. Driess, Recent Advances in Silylene Chemistry: Small Molecule Activation En-Route Towards Metal-Free Catalysis, in D. Scheschkewitz (Hrsg.), *Functional Molecular Silicon Compounds II*,156 Ausg. v. *Structure and Bonding*, Springer International Publishing, Cham, 2014, 85–123.
- [171] P. P. Power, Nature, 2010, 463, 171.
- [172] Z. Mo, T. Szilvasi, Y.-P. Zhou, S. Yao und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 3699.
- [173] Z. Mo, T. Szilvási, Y.-P. Zhou, S. Yao und M. Driess, Angew. Chem., 2017, 129, 3753.
- [174] A. V. Protchenko, K. H. Birjkumar, D. Dange, A. D. Schwarz, D. Vidovic, C. Jones,

N. Kaltsoyannis, P. Mountford und S. Aldridge, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 6500.

- [175] F. M. Muck, J. A. Baus, M. Nutz, C. Burschka, J. Poater, F. M. Bickelhaupt und R. Tacke, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 16665.
- [176] F. M. Mück, J. A. Baus, A. Ulmer, C. Burschka und R. Tacke, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 2016, 1660.
- [177] F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann und R. Tacke, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 2016, 3240.
- [178] S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 4159.
- [179] F. E. Hahn und M. C. Jahnke, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 3122.
- [180] D. J. Nelson und S. P. Nolan, Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 6723.
- [181] B. Blom, G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, J. D. Epping und M. Driess, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 18108.
- [182] S. Roy, K. C. Mondal und H. W. Roesky, Acc. Chem. Res., 2016, 49, 357.
- [183] C. M. Crudden und D. P. Allen, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 2247.
- [184] E. Peris und R. H. Crabtree, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 2239.
- [185] N. Marion und S. P. Nolan, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 1776.
- [186] S. Diez-Gonzalez, N. Marion und S. P. Nolan, Chem. Rev., 2009, 109, 3612.
- [187] S. Gaillard, C. S. J. Cazin und S. P. Nolan, Acc. Chem. Res., 2012, 45, 778.
- [188] C. Valente, S. Calimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah und M. G. Organ, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 3314.
- [189] H. D. Velazquez und F. Verpoort, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 7032.
- [190] G. C. Fortman und S. P. Nolan, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 5151.
- [191] B. Ramasamy und P. Ghosh, Eur. J. Inorg. Chem., 2016, 2016, 1448.
- [192] A. Nasr, A. Winkler und M. Tamm, Coord. Chem. Rev., 2016, 316, 68.
- [193] D. Zhao, L. Candish, D. Paul und F. Glorius, ACS Catal., 2016, 6, 5978.
- [194] E. Peris, Chem. Rev., 2017.
- [195] C. Jones, Chem. Comm., 2001, 2293.
- [196] N. Kuhn und A. Alsheikh, Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 829.
- [197] Y. Wang und G. H. Robinson, Dalton Trans., 2012, 41, 337.
- [198] S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel und H. W. Roesky, Chem. Sci., 2012, 3, 659.
- [199] G. Prabusankar, A. Sathyanarayana, P. Suresh, C. Naga Babu, K. Srinivas und B. P. R. Metla, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 269, 96.
- [200] E. Rivard, Dalton Trans., 2014, 43, 8577.
- [201] R. Waterman, P. G. Hayes und T. D. Tilley, Acc. Chem. Res., 2007, 40, 712.
- [202] B. Blom, M. Stoelzel und M. Driess, Chem. Eur. J., 2013, 19, 40.
- [203] B. Blom, S. Enthaler, S. Inoue, E. Irran und M. Driess, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 6703.
- [204] B. Blom, D. Gallego und M. Driess, Inorg. Chem. Frontiers, 2014, 1, 134.
- [205] S. Raoufmoghaddam, Y.-P. Zhou, Y. Wang und M. Driess, J. Organomet. Chem., 2016, 829, 2.
- [206] J. A. Baus, F. M. Muck, H. Schneider und R. Tacke, Chem. Eur. J., 2017, 23, 296.
- [207] A. Fürstner, H. Krause und C. W. Lehmann, Chem. Comm., 2001, 2372.
- [208] M. Zhang, X. Liu, C. Shi, C. Ren, Y. Ding und H. W. Roesky, Zeitschr. f
 ür anorg. allg. Chem., 2008, 634, 1755.

- [209] M. Stoelzel, C. Präsang, B. Blom und M. Driess, Aust. J. Chem., 2013, 66, 1163.
- [210] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler und M. Driess, Angew. Chem., 2012, 124, 6271.
- [211] W. Wang, S. Inoue, S. Enthaler und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 6167.
- [212] Y.-P. Zhou, S. Raoufmoghaddam, T. Szilvási und M. Driess, Angew. Chem., 2016, 128, 13060.
- [213] W. Wang, S. Inoue, E. Irran und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 3691.
- [214] A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess und J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11478.
- [215] A. Brück, D. Gallego, W. Wang, E. Irran, M. Driess und J. F. Hartwig, Angew. Chem., 2012, 124, 11645.
- [216] D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess und J. F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 15617.
- [217] D. Gallego, S. Inoue, B. Blom und M. Driess, Organometallics, 2014, 33, 6885.
- [218] T. T. Metsänen, D. Gallego, T. Szilvási, M. Driess und M. Oestreich, Chem. Sci., 2015, 6, 7143.
- [219] G. Tan, S. Enthaler, S. Inoue, B. Blom und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 2214.
- [220] Z. Benedek und T. Szilvási, RSC Adv, 2015, 5, 5077.
- [221] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang und M. Driess, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 3038.
- [222] M. Schmidt, B. Blom, T. Szilvási, R. Schomäcker und M. Driess, Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 2017, 1284.
- [223] J. C. Jeffrey und T. B. Rauchfuss, Inorg. Chem., 1979, 18, 2658.
- [224] C. S. Slone, D. A. Weinberger und C. A. Mirkin, The Transition Metal Coordination Chemistry of Hemilabile Ligands, in K. D. Karlin (Hrsg.), *Prog. Inorg. Chem.*, 48. Ausg. v. *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 1999,233– 350.
- [225] P. Braunstein und F. Naud, Angew. Chem., 2001, 113, 702.
- [226] F. Speiser, P. Braunstein und L. Saussine, Acc. Chem. Res., 2005, 38, 784.
- [227] Z. Weng, S. Teo und T. S. A. Hor, Acc. Chem. Res., 2007, 40, 676.
- [228] A. Kermagoret und P. Braunstein, Organometallics, 2008, 27, 88.
- [229] V. T. Annibale und D. Song, RSC Advances, 2013, 3, 11432.
- [230] M. L. Scheuermann, K. A. Grice, M. J. Ruppel, M. Rosello-Merino, W. Kaminsky und K. I. Goldberg, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 12018.
- [231] A. Bader und E. Lindner, Coord. Chem. Rev., 1991, 108, 27.
- [232] G. R. Newkome, Chem. Rev., 1993, 93, 2067.
- [233] P. Espinet und K. Soulantica, Coord. Chem. Rev., 1999, 193-195, 499.
- [234] K. Issleib und G. Thomas, Chem. Ber., 1960, 93, 803.
- [235] W. Keim, Angew. Chem., 2013, 125, 12722.
- [236] W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 12492.
- [237] D. S. McGuinness und K. J. Cavell, Organometallics, 2000, 19, 741.
- [238] A. T. Normand und K. J. Cavell, Eur. J. Inorg. Chem., 2008, 2008, 2781.
- [239] K. Riener, M. J. Bitzer, A. Pöthig, A. Raba, M. Cokoja, W. A. Herrmann und F. E. Kühn, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 12767.
- [240] Y. Xiong, S. Yao und M. Driess, Chem. Asian J., 2010, 5, 322.
- [241] J. Frank und A. R. Katritzky, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 1428.

- [242] P. Beak, Acc. Chem. Res., 2002, 10, 186.
- [243] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher und H. Suschitzky, *The chemistry of heterocy-cles: Structure, reactions, syntheses, and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2., komplett überarb. u. vergr. Aufl., 3. Nachdruck , 2008.
- [244] J. A. Joule und K. Mills, *Heterocyclic chemistry*, Blackwell Science, Oxford, 4. Aufl., Nachdruck, 2008.
- [245] H. Kelling, P. Schneider und G. Schott, Z. anorg. allg. Chem., 1973, 398, 301.
- [246] Z. Rappoport, *Organic Silicon Compounds*, 2. *Ausg.*, The chemistry of functional groups, John Wiley Sons Ltd, Chichester, 2. Ausgabe, Teile 1, 2, & 3, **1998**.
- [247] A. Pidcock, R. E. Richards und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. A, 1966, 0, 1707.
- [248] T. G. Appleton, H. C. Clark und L. E. Manzer, Coord. Chem. Rev., 1973, 10, 335.
- [249] C. Eberle, Masterarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin, 2017.
- [250] J. Y. Corey, Chem. Rev., 2016, 116, 11291.
- [251] A. Meltzer, C. Präsang, C. Milsmann und M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3170.
- [252] C. Elschenbroich, Organometallchemie, Teubner Studienbücher Chemie, Teubner, Wiesbaden, 6., überarb. Aufl., 2008.
- [253] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff und S. P. Nolan, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 2485.
- [254] L. Jin, H. Zhang, P. Li, J. R. Sowa und A. Lei, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 9892.
- [255] L. Bini, C. Müller und D. Vogt, Chem. Cat. Chem., 2010, 2, 590.
- [256] T. Furuya, D. Benitez, E. Tkatchouk, A. E. Strom, P. Tang, W. A. r. Goddard und T. Ritter, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 3793.
- [257] V. V. Grushin, Acc. Chem. Res., 2010, 43, 160.
- [258] M. G. Campbell und T. Ritter, Chem. Rev., 2015, 115, 612.
- [259] A. C. Sather und S. L. Buchwald, Acc. Chem. Res., 2016, 49, 2146.
- [260] D. A. Petrone, J. Ye und M. Lautens, Chem. Rev., 2016, 116, 8003.
- [261] R. Noyori und H. Takaya, Acc. Chem. Res., 2002, 23, 345.
- [262] J. F. Hartwig, Organo transition metal chemistry: From bonding to catalysis, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**.
- [263] M. Gross, Kapitel 34. Significance of Drug Stereochemistry in Modern Pharmaceutical Research und Development, 25. Ausg. d. Ann. Rep. Med. Chem., Elsevier, 1990, 323–331.
- [264] G. M. R. Tombo und D. Belluš, Angew. Chem., 1991, 103, 1219.
- [265] G. M. R. Tombo und D. Belluš, Angew. Chem. Int. Ed., 1991, 30, 1193.
- [266] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner und M. Studer, Advanced Synthesis & Catalysis, 2003, 345, 103.
- [267] F. Naud, F. Spindler, C. J. Rueggeberg, A. T. Schmidt und H.-U. Blaser, Org. Proc. Res. & Dev., 2007, 11, 519.
- [268] S. E. Clapham, A. Hadzovic und R. H. Morris, Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 2201.
- [269] M. Yoshimura, S. Tanaka und M. Kitamura, Tetr. Lett., 2014, 55, 3635.
- [270] R. Noyori und T. Ohkuma, Angew. Chem., 2001, 113, 40.
- [271] R. Noyori und T. Ohkuma, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 40.
- [272] R. Noyori, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 2008.
- [273] Y.-Y. Li, S.-L. Yu, W.-Y. Shen und J.-X. Gao, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2587.

- [274] S. Enthaler, K. Junge und M. Beller, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 3317.
- [275] C. Bolm, Nature Chem., 2009, 1, 420.
- [276] M. Darwish und M. Wills, Catal. Sci. Technol., 2012, 2, 243.
- [277] K. Junge, K. Schröder und M. Beller, Chem. Comm., 2011, 47, 4849.
- [278] K. Gopalaiah, Chem. Rev., 2013, 113, 3248.
- [279] C. P. Casey und H. Guan, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 5816.
- [280] R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David und D. Milstein, Angew. Chem., 2011, 123, 2168.
- [281] R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David und D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 2120.
- [282] R. H. Morris, Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 2282.
- [283] S. Iyer und J. P. Varghese, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1995, 465.
- [284] S. Iyer und A. K. Sattar, Synth. Comm., 1998, 28, 1721.
- [285] G. P. Boldrini, D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini und A. Umani-Ronchi, J. Org. Chem., 1985, 50, 3082.
- [286] M. D. LePage und B. R. James, Chem. Comm., 2000, 1647.
- [287] P. Phukan und A. Sudalai, Synth. Comm., 2000, 30, 2401.
- [288] N. Castellanos-Blanco, A. Arevalo und J. J. Garcia, Dalton Trans., 2016, 45, 13604.
- [289] Y. Hamada, Y. Koseki, T. Fujii, T. Maeda, T. Hibino und K. Makino, *Chem. Comm.*, 2008, 6206.
- [290] A. Flores-Gaspar, P. Pinedo-González, M. G. Crestani, M. Muñoz-Hernández, D. Morales-Morales, B. A. Warsop, W. D. Jones und J. J. García, J. Mol. Cat. A: Chemical, 2009, 309, 1.
- [291] T. Hibino, K. Makino, T. Sugiyama und Y. Hamada, Chem. Cat. Chem., 2009, 1, 237.
- [292] P. Rios, N. Curado, J. Lopez-Serrano und A. Rodriguez, *Chem. Comm.*, **2016**, 52, 2114.
- [293] S. Chakraborty, J. Zhang, J. A. Krause und H. Guan, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 8872.
- [294] H.-W. Suh, T. J. Schmeier, N. Hazari, R. A. Kemp und M. K. Takase, Organometallics, 2012, 31, 8225.
- [295] S. Murugesan, B. Stoger, M. Weil, L. F. Veiros und K. Kirchner, Organometallics, 2015, 34, 1364.
- [296] Q.-Q. Ma, T. Liu, A. Adhikary, J. Zhang, J. A. Krause und H. Guan, Organometallics, 2016, 35, 4077.
- [297] F. Huang, C. Zhang, J. Jiang, Z.-X. Wang und H. Guan, Inorg. Chem., 2011, 50, 3816.
- [298] C. Yoo, J. Kim und Y. Lee, Organometallics, 2013, 32, 7195.
- [299] G. T. Venkanna, S. Tammineni, H. D. Arman und Z. J. Tonzetich, Organometallics, 2013, 32, 4656.
- [300] M. Kreye, M. Freytag, P. G. Jones, P. G. Williard, W. H. Bernskoetter und M. D. Walter, *Chem. Comm.*, 2015, 51, 2946.
- [301] M. F. Laird, M. Pink, N. P. Tsvetkov, H. Fan und K. G. Caulton, *Dalton Trans.*, 2009, 155, 1283.
- [302] J. Song, E. L. Klein, F. Neese und S. Ye, Inorg. Chem., 2014, 53, 7500.
- [303] J. D. Froehlich und C. P. Kubiak, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 3565.
- [304] D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, L. Y. Goh, M. Ludvig und P. Wiegreffe, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 7539.

- [305] M. Y. Darensbourg, M. Ludwig und C. G. Riordan, Inorg. Chem., 1989, 28, 1630.
- [306] D. J. Darensbourg, H. P. Wiegreffe und P. W. Wiegreffe, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 9252.
- [307] M. C. Neary und G. Parkin, Polyhedron, 2016, 116, 189.
- [308] N. T. Nguyen, Y. Mori, T. Matsumoto, T. Yatabe, R. Kabe, H. Nakai, K.-S. Yoon und S. Ogo, *Chem. Comm.*, 2014, 50, 13385.
- [309] G. Bauer und K. A. Kirchner, Angew. Chem., 2011, 123, 5918.
- [310] R. H. Morris, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 1494.
- [311] G. J. Kubas, Chem. Rev., 2007, 107, 4152.
- [312] R. H. Crabtree, Chem. Rev., 2016, 116, 8750.
- [313] N. A. Eberhardt und H. Guan, Chem. Rev., 2016, 116, 8373.
- [314] N. V. Belkova, L. M. Epstein, O. A. Filippov und E. S. Shubina, Chem. Rev., 2016, 116, 8545.
- [315] S. J. C. Robinson und D. M. Heinekey, Chem. Comm., 2017, 53, 669.
- [316] D. M. Grove, G. van Koten, H. J. Ubbels, R. Zoet und A. L. Spek, J. Organomet. Chem., 1984, 263, c10.
- [317] S. Chakraborty, Y. J. Patel, J. A. Krause und H. Guan, Polyhedron, 2012, 32, 30.
- [318] van den Beuken, Esther K. und B. L. Feringa, Tetrahedron, 1998, 54, 12985.
- [319] J. Park und S. Hong, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 6931.
- [320] M. Delferro und T. J. Marks, Chem. Rev., 2011, 111, 2450.
- [321] R. M. Bullock und C. P. Casey, Acc. Chem. Res., 1987, 20, 167.
- [322] D. W. Stephan, Coord. Chem. Rev., 1989, 95, 41.
- [323] N. Wheatley und P. Kalck, Chem. Rev., 1999, 99, 3379.
- [324] J. P. Collman und R. Boulatov, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 3948.
- [325] A. L. Gavrilova und B. Bosnich, Chem. Rev., 2004, 104, 349.
- [326] J. P. Krogman und C. M. Thomas, Chem. Comm., 2014, 50, 5115.
- [327] F. A. Cotton, C. A. Murillo und R. A. Walton, *Multiple bonds between metal atoms*, Springer Science and Business Media, New York, NY, 3. Aufl. , **2005**.
- [328] L. H. Gade, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 2658.
- [329] B. G. Cooper, J. W. Napoline und C. M. Thomas, Cat. Rev., 2012, 54, 1.
- [330] P. A. Lindahl, J. Inorg. Biochem., 2012, 106, 172.
- [331] S. G. McGeachin, Can. J. Chem., 1968, 46, 1903.
- [332] R. Bonnett, D. C. Bradley und K. J. Fisher, Chem. Commun., 1968, 0, 886.
- [333] J. E. Parks und R. H. Holm, Inorg. Chem., 1968, 7, 1408.
- [334] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert und J. R. Severn, Chem. Rev., 2002, 102, 3031.
- [335] C. Camp und J. Arnold, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 14462.
- [336] H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik und V. Chandrasekhar, Acc. Chem. Res., 2004, 37, 969.
- [337] H. W. Roesky, Inorg. Chem., 2004, 43, 7284.
- [338] S. Nagendran und H. W. Roesky, Organometallics, 2008, 27, 457.
- [339] C. Chen, S. M. Bellows und P. L. Holland, Dalton Trans., 2015, 44, 16654.
- [340] S. Hohloch, B. M. Kriegel, R. G. Bergman und J. Arnold, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 15725.
- [341] S. Yao und M. Driess, Acc. Chem. Res., 2012, 45, 276.

- [342] T. R. Dugan und P. L. Holland, J. Organomet. Chem., 2009, 694, 2825.
- [343] H. Gehring, R. Metzinger, C. Herwig, J. Intemann, S. Harder und C. Limberg, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 1629.
- [344] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers und P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9222.
- [345] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 756.
- [346] K. Ding, W. W. Brennessel und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 10804.
- [347] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer und B. Ziemer, *Angew. Chem.*, 2009, 121, 3407.
- [348] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel und P. L. Holland, Science, 2011, 334, 780.
- [349] K. P. Chiang, S. M. Bellows, W. W. Brennessel und P. L. Holland, *Chem. Sci.*, **2014**, 5.
- [350] K. Grubel, W. W. Brennessel, B. Q. Mercado und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 16807.
- [351] S. F. McWilliams und P. L. Holland, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2059.
- [352] G. P. Connor und P. L. Holland, Catalysis Today, 2016, 286, 21.
- [353] S. Yao, Y. Xiong, C. Milsmann, E. Bill, S. Pfirrmann, C. Limberg und M. Driess, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 436.
- [354] S. Yao, T. Szilvasi, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer und M. Driess, *Chem. Comm.*, 2015, 51, 6153.
- [355] S. Yao, N. Lindenmaier, Y. Xiong, S. Inoue, T. Szilvasi, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 1250.
- [356] F. Spitzer, M. Sierka, M. Latronico, P. Mastrorilli, A. V. Virovets und M. Scheer, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 4392.
- [357] F. Spitzer, C. Grassl, G. Balazs, E. M. Zolnhofer, K. Meyer und M. Scheer, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 4340.
- [358] S. Yao, E. Bill, C. Milsmann, K. Wieghardt und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7110.
- [359] X. Dai, P. Kapoor und T. H. Warren, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 4798.
- [360] J. Vela, S. Stoian, C. J. Flaschenriem und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 4522.
- [361] S. Yao, C. Milsmann, E. Bill, K. Wieghardt und M. Driess, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13536.
- [362] S. Yao, Y. Xiong, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, C. Milsmann und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 4551.
- [363] G. Bai, P. Wei und D. W. Stephan, Organometallics, 2005, 24, 5901.
- [364] X. Engelmann, S. Yao, E. R. Farquhar, T. Szilvasi, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, M. Driess und K. Ray, Angew. Chem. Int. Ed., 2017, 56, 297.
- [365] M.-C. Kafentzi, M. Orio, M. Reglier, S. Yao, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, M. Driess, A. J. Simaan und K. Ray, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 15994.
- [366] S. Yao, Y. Xiong, M. Vogt, H. Grützmacher, C. Herwig, C. Limberg und M. Driess, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 8107.
- [367] S. Yao, Y. Xiong, M. Vogt, H. Grützmacher, C. Herwig, C. Limberg und M. Driess,
Angew. Chem., 2009, 121, 8251.

- [368] N. W. Aboelella, J. T. York, A. M. Reynolds, K. Fujita, C. R. Kinsinger, C. J. Cramer, C. G. Riordan und W. B. Tolman, *Chem. Comm.*, 2004, 1716.
- [369] D. E. DeRosha, B. Q. Mercado, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers und P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 3211.
- [370] S. Yao, P. Hrobárik, F. Meier, R. Rudolph, E. Bill, E. Irran, M. Kaupp und M. Driess, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 1246.
- [371] R. Rudolph, B. Blom, S. Yao, F. Meier, E. Bill, M. van Gastel, N. Lindenmaier, M. Kaupp und M. Driess, *Organometallics*, 2014, 33, 3154.
- [372] R. Rudolph, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2016.
- [373] F. Osterloh, W. Saak, S. Pohl, M. Kroeckel, C. Meier und A. X. Trautwein, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3581.
- [374] J. M. Smith, R. J. Lachicotte und P. L. Holland, Chem. Comm., 2001, 1542.
- [375] S. A. Stoian, J. M. Smith, P. L. Holland, E. Munck und E. L. Bominaar, *Inorg. Chem.*, 2008, 47, 8687.
- [376] S. Yao, F. Meier, N. Lindenmaier, R. Rudolph, B. Blom, M. Adelhardt, J. Sutter, S. Mebs, M. Haumann, K. Meyer, M. Kaupp und M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 12506.
- [377] S. M. Bellows, N. A. Arnet, P. M. Gurubasavaraj, W. W. Brennessel, E. Bill, T. R. Cundari und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 12112.
- [378] Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 6624.
- [379] L. Yang, D. R. Powell und R. P. Houser, Dalton Trans., 2007, 955.
- [380] K. Weber, O. F. Erdem, E. Bill, T. Weyhermüller und W. Lubitz, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 6329.
- [381] D. F. Evans, J. Chem. Soc., 1959, 2003.
- [382] T. Ayers, R. Turk, C. Lane, J. Goins, D. Jameson und S. J. Slattery, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 202.
- [383] G. N. La Mar, W. D. Horrocks und R. H. Holm, *NMR of paramagnetic molecules; Principles und applications*, Academic Press, New York, **1973**.
- [384] I. Bertini, C. Luchinat und G. Parigi, Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr., 2002, 40, 249.
- [385] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi und R. Pierattelli, Chem. Bio. Chem., 2005, 6, 1536.
- [386] P. Hrobarik, R. Reviakine, A. V. Arbuznikov, O. L. Malkina, V. G. Malkin, F. H. Kohler und M. Kaupp, J. Chem. Phys., 2007, 126, 024107.
- [387] M. Kaupp und F. H. Köhler, Coord. Chem. Rev., 2009, 253, 2376.
- [388] F. Rastrelli und A. Bagno, Chem. Eur. J., 2009, 15, 7990.
- [389] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi und E. Ravera, *NMR of paramagnetic molecules: Applications to metallobiomolecules and models*, Elsevier, Amsterdam, 2. Aufl., **2017**.
- [390] R. J. Kurland und B. R. McGarvey, J. Magn. Res., 1970, 2, 286.
- [391] H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys., 1958, 29, 1361.
- [392] H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 1956, 24, 764.
- [393] C. Heller und H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 1960, 32, 1535.
- [394] M. Karplus und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 1961, 35, 1312.
- [395] T. Yonezawa, T. Kawamura und H. Kato, J. Chem. Phys., 1969, 50, 3482.

- [396] M. Brustolon, C. Corvaja und G. Giacometti, Theor. Chim. Acta, 1971, 22, 90.
- [397] O. Kahn, Molecular magnetism, VCH, New York, NY, 1993.
- [398] L. Que, *Physical methods in bioInorg. Chem.: Spectroscopy and magnetism*, University Science Books, Sausalito, Calif., **2000**.
- [399] P. Gütlich, E. Bill und A. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: Fundamentals and application*, Springer, Berlin u.a., 1. Aufl., **2009**.
- [400] H. Beinert, Science, 1997, 277, 653.
- [401] H. Andres, J. M. Smith, N. A. Eckert, P. L. Holland und E. Münck, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 3012.
- [402] N. A. Eckert, S. Stoian, J. M. Smith und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 9344.
- [403] J. Vela, J. M. Smith, A. R. Sadique und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 10181.
- [404] R. E. Cowley, J. Elhaik, N. A. Eckert, W. W. Brennessel, E. Bill und P. L. Holland, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 6074.
- [405] J. R. Pilbrow, J. Magn. Res., 1978, 31, 479.
- [406] K. K. Rao, M. C. Evans, R. Cammack, D. O. Hall, C. L. Thompson, P. J. Jackson und C. E. Johnson, *Biochem J.*, 1972, 129, 1063.
- [407] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev., 1965, 140, A1133.
- [408] A. E. Reed, R. B. Weinstock und F. Weinhold, J. Chem. Phys., 1985, 83, 735.
- [409] A. D. Becke und K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys., 1990, 92, 5397.
- [410] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss und H. G. von Schnering, Angew. Chem. Int. Ed., 1992, 31, 187.
- [411] K. B. Wiberg, Tetrahedron, 1968, 24, 1083.
- [412] M. Kohout und A. Savin, Int. J. of Quant. Chem., 1996, 60, 875.
- [413] R. A. Marcus, J. Chem. Phys., 1956, 24, 966.
- [414] R. S. Mulliken und W. B. Person (Hrsg.), *Molecular complexes; A lecture and reprint volume*, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [415] Y.-N. Chiu, J. Phys. Chem., 1976, 80, 992.
- [416] J. W. Verhoeven, Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2223.
- [417] H. Taube, *Electron transfer reactions of complex ions in solution*, Academic Press, New York, **1970**.
- [418] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins und A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: (the "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Research Triagle Park, NC, 2009.
- [419] A. Magnuson, M. Anderlund, O. Johansson, P. Lindblad, R. Lomoth, T. Polivka, S. Ott, K. Stensjö, S. Styring, V. Sundström und L. Hammarström, Acc. Chem. Res., 2009, 42, 1899.
- [420] A. de Poulpiquet, D. Ranava, K. Monsalve, M.-T. Giudici-Orticoni und E. Lojou, *Chem. Electro. Chem.*, **2014**, *1*, 1724.
- [421] U. Sahaym und M. G. Norton, J. Mat. Sci., 2008, 43, 5395.
- [422] O. Lenz, M. Ludwig, T. Schubert, I. Bürstel, S. Ganskow, T. Goris, A. Schwarze und B. Friedrich, *Chem. Phys. Chem.*, 2010, 11, 1107.
- [423] C. Schäfer, B. Friedrich und O. Lenz, Appl. Environ. Microbio., 2013, 79, 5137.
- [424] T. Buhrke, O. Lenz, N. Krauss und B. Friedrich, J. Biol. Chem., 2005, 280, 23791.

- [425] J. Fritsch, P. Scheerer, S. Frielingsdorf, S. Kroschinsky, B. Friedrich, O. Lenz und C. M. T. Spahn, *Nature*, 2011, 479, 249.
- [426] W. S. Allison, Acc. Chem. Res., 1976, 9, 293.
- [427] V. Gupta und K. S. Carroll, Biochim. Biophys. Acta, 2014, 1840, 847.
- [428] S. Nagashima, M. Nakasako, N. Dohmae, M. Tsujimura, K. Takio, M. Odaka, M. Yohda, N. Kamiya und I. Endo, *Nature Struc. Bio.*, **1998**, *5*, 347.
- [429] T. Arakawa, Y. Kawano, Y. Katayama, H. Nakayama, N. Dohmae, M. Yohda und M. Odaka, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 14838.
- [430] E. Block, A. J. Dane, S. Thomas und R. B. Cody, J. Agricult.Food Chem., 2010, 58, 4617.
- [431] K. Fries, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1912, 45, 2965.
- [432] K. Goto, N. Tokitoh und R. Okazaki, Angew. Chem. Int. Ed., 1995, 34, 1124.
- [433] W. Weigand und R. Wünsch, Chem. Ber., 1996, 129, 1409.
- [434] P. Lugo-Mas, A. Dey, L. Xu, S. D. Davin, J. Benedict, W. Kaminsky, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon und J. A. Kovacs, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 11211.
- [435] J. Windhager, R. A. Seidel, U.-P. Apfel, H. Görls, G. Linti und W. Weigand, Chemistry & biodiversity, 2008, 5, 2023.
- [436] J. Windhager, U.-P. Apfel, T. Yoshino, N. Nakata, H. Gorls, M. Rudolph, A. Ishii und W. Weigand, *Chem. Asian J.*, 2010, 5, 1600.
- [437] T. Liu, B. Li, M. L. Singleton, M. B. Hall und M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8296.
- [438] M. Y. Darensbourg, W. Weigand, Y. Ohki und K. Tatsumi, Eur. J. Inorg. Chem., 2011, 2011, 973.
- [439] W. G. Jackson, A. M. Sargeson und P. O. Whimp, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1976, 934.
- [440] D. L. Herting, C. P. Sloan, A. W. Cabral und J. H. Krueger, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1649.
- [441] C. P. Sloan und J. H. Krueger, Inorg. Chem., 1975, 14, 1481.
- [442] I. K. Adzamli, K. Libson, J. D. Lydon, R. C. Elder und E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 303.
- [443] L. Heinrich, Y. Li, J. Vaissermann und J.-C. Chottard, Eur. J. Inorg. Chem., 2001, 2001, 1407.
- [444] T. Yano, Y. Wasada-Tsutsui, H. Arii, S. Yamaguchi, Y. Funahashi, T. Ozawa und H. Masuda, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10345.
- [445] C. A. Grapperhaus und M. Y. Darensbourg, Acc. Chem. Res., 1998, 31, 451.
- [446] C. A. Masitas, M. S. Mashuta und C. A. Grapperhaus, Inorg. Chem., 2010, 49, 5344.
- [447] T. A. George und D. D. Watkins, Inorg. Chem., 1973, 12, 398.
- [448] W. G. Jackson, Rahman, A. F. M. M. und D. C. Craig, Inorg. Chem., 2003, 42, 383.
- [449] I. Kovacs, F. Belanger-Gariepy und A. Shaver, Inorg. Chem., 2003, 42, 2988.
- [450] T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, S. Hayami, T. Ohta und S. Ogo, Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 724.
- [451] R. M. Buonomo, I. Font, M. J. Maguire, J. H. Reibenspies, T. Tuntulani und M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 963.
- [452] F. Neese, Inorg. Chim. Acta, 2002, 337, 181.
- [453] I. Mayer, Chem. Phys. Lett., 1983, 97, 270.

- [454] I. Mayer, Int. J. Quant. Chem., 1984, 26, 151.
- [455] F. Weinhold und C. R. Landis, Chem. Educ. Res. Pract., 2001, 2, 91.
- [456] F. Weinhold, J. Comp. Chem., 2012, 33, 2363.
- [457] F. Weinhold, C. R. Landis und E. D. Glendening, Int. Rev. Phys. Chem., 2016, 35, 399.
- [458] C. A. Grapperhaus, C. S. Mullins, P. M. Kozlowski und M. S. Mashuta, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 2859.
- [459] P. J. Farmer, T. Solouki, D. K. Mills, T. Soma, D. H. Russell, J. H. Reibenspies und M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 4601.
- [460] M. Horch, P. Hildebrandt und I. Zebger, Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 18222.
- [461] S. Katz, J. Noth, M. Horch, H. S. Shafaat, T. Happe, P. Hildebrandt und I. Zebger, *Chem. Sci.*, 2016, 6746.
- [462] D. L. Reger und C. Coleman, J. Organomet. Chem., 1977, 131, 153.
- [463] D. J. Darensbourg, J. H. Reibenspies, C.-H. Lai, W.-Z. Lee und M. Y. Darensbourg, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 7903.
- [464] R. K. Harris (Hrsg.), *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2007**.
- [465] R. B. English, L. R. Nassimbeni und R. J. Haines, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1978, 1379.
- [466] J. D. Goodrich, P. N. Nickias und J. P. Selegue, Inorg. Chem., 1987, 26, 3424.
- [467] E. Delgado, B. Donnadieu, S. García und F. Zamora, J. Organomet. Chem., 2002, 649, 21.
- [468] S. G. McKinley, P. A. Vecchi, A. Ellern und R. J. Angelici, Dalton Trans., 2004, 788.
- [469] D. J. Casper, A. V. Sklyarov, S. Hardcastle, T. L. Barr, F. H. Försterling, K. F. Surerus und M. M. Hossain, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 359, 3129.
- [470] A. N. Maity, B. Schwederski, B. Sarkar, S. Zalis, J. Fiedler, S. Kar, G. K. Lahiri, C. Duboc, M. Grunert, P. Gütlich und W. Kaim, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 7312.
- [471] P. Zanello, *Inorganic electrochemistry: Theory, practice and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2003**.
- [472] E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart und J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 9983.
- [473] E. S. Rountree und J. L. Dempsey, Inorg. Chem., 2016, 55, 5079.
- [474] S. Heinl und M. Scheer, Chem. Sci., 2014, 5, 3221.
- [475] W. L. F. Armarego und C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam und Boston, 6. Aufl., **2009**.
- [476] I. Chávez, A. Alvarez-Carena, E. Molins, A. Roig, W. Maniukiewicz, A. Arancibia, V. Arancibia, H. Brand und J. Manuel Manríquez, J. Organomet. Chem., 2000, 601, 126.
- [477] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw und K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, 29, 2176.
- [478] G. A. Bain und J. F. Berry, J. Chem. Edu., 2008, 85, 532.
- [479] C. J. O'Connor, Magnetochemistry: Advances in Theory and Experimentation, in S. J. Lippard (Hrsg.), *Prog. Inorg. Chem.*, 29. Ausg. v. *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1982**, 203–283.
- [480] C. J. R. C. Weast, M. J. Astle (Hrsg.), CRC Handbook of Chemistry and Physics: a readyreference book of chemical and physical data, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, **1979**.

- [481] V. I. Lebedev, D. N. Laikov, Doklady Math., 1999, 59, 477.
- Fortran [482] A. Wang, Ein Code für die Generierung Lebedevvon einer Ordnung erhältlich gittern bis zu von L=131 ist unter: http://server.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/Lebedev-Laikov-Grids/, 2003.
- [483] B. J. Gaffney und H. J. Silverstone, Simulation of the EMR Spectra of High-Spin Iron in Proteins, in L. J. Berliner und J. Reuben (Hrsg.), EMR of Paramagnetic Molecules, 13. Ausg. v. Biological Magnetic Resonance, Springer US, Boston, MA, 1993, 1–57.
- [484] G. M. Sheldrick, SHELX-97: Program for Crystal Structure Determination, 1997.
- [485] M. Krejčik, M. Daněk und F. Hartl, J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem., 1991, 317, 179.
- [486] Y. Yu, J. M. Smith und P. L. Holland, Inorg. Chem., 2005, 44, 4915.
- [487] Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, TURBOMOLE, 1989-2007.
- [488] Perdew, Burke und Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.
- [489] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1997, 78, 1396.
- [490] C. Adamo und V. Barone, Chem. Phys. Lett., 1998, 298, 113.
- [491] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, J. Chem. Phys., 2010, 132, 154104.
- [492] S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk, J. Comp. Chem., 2011, 32, 1456.
- [493] F. Weigend und R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys., 2005, 7, 3297.
- [494] 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, Montgomery, J. A., 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, N. J. 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 und D. J. Fox, Gaussian 09: Revision, **2009**.
- [495] M. Munzarová und M. Kaupp, J. Phys. Chem. A, 1999, 103, 9966.
- [496] W. Kutzelnigg, U. Fleischer und M. Schindler, The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities, in P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, H.-H. Limbach, G. J. Martin, M. L. Martin und M. Schindler (Hrsg.), *Deuterium and Shift Calculation*, 23. Ausg. v. *NMR Basic Principles and Progress*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1991**, 165–262.
- [497] J. Tomasi, B. Mennucci und R. Cammi, Chem. Rev., 2005, 105, 2999.
- [498] Frank Neese, The ORCA program system, 2012.
- [499] F. Neese, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012, 2, 73.
- [500] Peter Hrobárik, PNMR: A computer program for the calculation of paramagnetic

NMR shielding tensors, 2011.

- [501] S. Sinnecker, F. Neese, L. Noodleman und W. Lubitz, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 2613.
- [502] J. Schraut, A. V. Arbuznikov, S. Schinzel und M. Kaupp, *Chem. Phys. Chem.*, **2011**, 12, 3170.
- [503] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200.
- [504] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Physical Review B, 1988, 37, 785.
- [505] A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98, 5648.
- [506] A. E. Reed, L. A. Curtiss und F. Weinhold, Chem. Rev., 1988, 88, 899.
- [507] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, NBO, 2012.
- [508] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, NBO, 2013.
- [509] U. Varetto, Molekel, 2009.
- [510] Humphrey, W., Dalke, A., Schulten, K., J. Molec. Graphics, 1996, 14, 33.
- [511] Kitware inc., ParaView, 2010.

Anhang

A.1 Spektroskopische Daten

A.1.1 Spektroskopische Daten zu Teil I

NMR-Spektren

Pyridinoxysilan HSiOPy (6)



Abbildung A.2. ¹³C{H}-NMR-Spektrum von 6 (200.13 MHz, Benzol-*d*₆).



Abbildung A.3. ¹³C{H}-NMR-Spektrum (DEPT-135) von 6 (200.13 MHz, Benzol-*d*₆).



Abbildung A.4. ²⁹Si{H}-NMR-Spektrum von 6 (79.49 MHz, Benzol-*d*₆).



Abbildung A.5. *H*,*H*-COSY-NMR-Spektrum von **6** (200.13 MHz, Benzol-*d*₆).



Abbildung A.6. HSQC-NMR-Spektrum von 6 (200.13 MHz, Benzol-d₆).



175







Abbildung A.10. H,H-COSY-NMR-Spektrum von 7 (200.13 MHz, DCM-d₂).





Versuche zur nickel-katalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon

Abbildung A.12. ¹H-NMR-Spektrum des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz A (2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11**) und 1-Brom-3,5-bis(triflourmethyl)benzol als internem Standard (200.13 MHz, Toluol- $d_{\mathcal{B}}$).



Abbildung A.13. ¹H-NMR-Spektrum des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz B (2 mol% Ni(cod)₂) und 1-Brom-3,5-bis(triflourmethyl)benzol als internem Standard (200.13 MHz, Toluol- d_8).



Abbildung A.14. ¹H-NMR-Spektrum des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz C (Kontrollreaktion) und 1-Brom-3,5-bis(triflourmethyl)benzol als internem Standard (200.13 MHz, Toluol- d_{β}).





Abbildung A.15. ¹H-NMR-Spektrum der H₂-Aktivierung durch den Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11** unter Bildung von cod nach 7 Tagen Reaktionszeit (200.13 MHz, Benzol- d_6). Zur Quantifizierung von cod wurde 1-Brom-3,5-bis(triflourmethyl)benzol als interner Standard vewendet.



Versuche zur Erzeugung von Nickelhydriden mit Li[Et₃BH]

Abbildung A.16. ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **7** mit einem Moläquivalent Li[Et₃BH] in Toluol- d_8 .



Abbildung A.17. ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **7** mit zwei Moläquivalenten Li[Et₃BH] in Toluol- d_8 .



Abbildung A.18. ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **7** mit einem Moläquivalent Li[Et₃BH] in THF- d_8 .



Abbildung A.19. Vergleich der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen von **7** mit einem Moläquivalent Li[Et₃BH] in THF-*d*₈ ohne Gegenwart von CO₂(A) und unter CO₂-Atmosphäre (B). Die Resonanz bei δ = 8.2 ppm deutet auf die Bildung von nickelkomplexiertem Formiat hin.^[299,316,317]

IR-Spektren

Pyridinoxysilan HSiOPy (6)



Abbildung A.20. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 6 als Feststoff.

Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr₂ (7)



Abbildung A.21. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 7 als Feststoff.

Massenspektren

Pyridinoxysilan HSiOPy (6)



Abbildung A.22. HR-ESI-MS von **6**: m/z (%) = 540.3403 [M + H]⁺; 540.3405 berechnet f. $[C_{34}H_{46}N_3OSi]^+$.

Silylen-Pyridin-Nickelkomplex (SiOPy)NiBr₂ (7)



Abbildung A.23. HR-ESI-MS von 7:m/z (%) = 676.1863 $[M-Br]^+$; 676.1869 berechnet f. $[C_{34}H_{45}BrN_3NiOSi]^+$.

Gaschromatogramme

Versuche zur nickelkatalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon



Abbildung A.24. Gaschromatogramm des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz A (2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11**).



Abbildung A.25. Gaschromatogramm des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz B (2 mol% Ni(cod)₂, 2 mol% Pyridinoxysilan 6).



Abbildung A.26. Gaschromatogramm des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz C (Kontrollreaktion).

GC-MS-Analysen

Versuche zur nickelkatalysierten Hydrierung von 4-Methoxy-Acetophenon



Abbildung A.27. GC-MS-Analyse des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz A (2 mol% Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex).



Abbildung A.28. GC-MS-Analyse des filtrierten Reaktionsgemisches aus Ansatz B (2 mol% $Ni(cod)_2$).





Abbildung A.29. GC-MS-Analyse der H₂-Aktivierung durch den Silylen-Pyridin-(cod)-Ni(0)-Komplex **11** unter Bildung von cod nach 7 Tagen Reaktionszeit.

A.1.2 Spektroskopische Daten zu Teil II

NMR-Spektren

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] (14)



Abbildung A.30. ¹H-NMR-Spektrum von **14** bei T = 293 K (200.13 MHz, Benzol- d_6).



Abbildung A.31. ¹H-NMR-Spektrum von 14 bei T = 293 K (200.13 MHz, THF- d_8).





Abbildung A.32. ¹H-NMR-Spektrum von $14^{+[BArF]}$ bei T = 293 K (200.13 MHz, THF- d_8).





Abbildung A.33. ¹H-NMR-Spektrum von 15 bei T = 293 K (200.13 MHz, THF- d_8).





Abbildung A.34. ¹H-NMR-Spektrum von 16 bei T = 293 K (200.13 MHz, THF- d_8).

[Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac] (17)



Abbildung A.35. ¹H-NMR-Spektrum von 17 bei T = 293 K (200.13 MHz, Benzol- d_6).

pNMR-spektroskopische Untersuchung von 14)



Abbildung A.36. VT-¹H-NMR-Spektren von **14** (500.25 MHz, THF- d_8) im Temperaturbereich von T = 193 (*oben*) - 293 K (*unten*). Die Spektren bei 233, 213 und 193 K wurden jeweils in zwei Abschnitten, d. h. von -150 bis +500 ppm sowie von +150 bis +800 ppm gemessen; es ist jeweils eine Überlagerung dieser Spektren abgebildet.

Tabelle A.1. Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Verschiebungen ausgewählter Protonen des β -Diketiminatoliganden (γ -H bzw. β -H u. δ -H) in **14** (in THF- d_8). * die Resonanz spaltet bei T = 213 und 193 K in zwei Signale auf; δ wird als Mittelwert beider Resonanzen angegeben.

Т / К	γ -H	β-Η, δ-Η
	δ / ppm	δ / ppm
293	-65	426
273	-70	460
253	-74	
233	-79	526
213	-85	573*
193	-91	619*



Abbildung A.37. Lineare Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Verschiebungen ausgewählter Protonen des β -Diketiminatoliganden (γ -H bzw. β -H u. δ -H) in **14** (in THF- d_{β} , T = 193–293 K). Die Kurvenanpassungen (γ -H: rot; β -H u. δ -H blau) wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung der Funktion y = a + bx berechnet. Die lineare Temperaturabhängigkeit (1/T) der chemischen Verschiebung δ deutet auf ein Curie-Verhalten im Temperaturbereich von T = 193–293 K hin.

EPR-Spektren

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] (14)



Abbildung A.38. X-Band cw-EPR-Spektrum (Toluol-Glas, T = 16 K, 9.6 GHz, 0.1 mW) von **14** (g'_1 = 5.56, g'_2 = 2.57 und g'_3 = 1.67).



[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac][BArF] (14^{+[BArF]})

Abbildung A.39. Normal- und Parallel-Modus X-Band EPR-Spektren von $14^{+[BArF]}$ (Toluol-Glas, T = 10 K, 9.4 GHz oben, 9.6 GHz unten, 1.0 mW).

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnacl] (15)



Abbildung A.40. Normal- und Parallel-Modus X-Band EPR-Spektren von **15** (Toluol-Glas, T = 10 K, 9.4 GHz oben, 9.6 GHz unten, 1.0 mW).

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}NacnacCl] (16)



Abbildung A.41. Normal- und Parallel-Modus X-Band EPR-Spektren von **16** (Toluol-Glas, T = 10 K, 9.4 GHz oben, 9.6 GHz unten, 1.0 mW). Die roten Linien sind nährungsweise Simulationen für den Quintett-Grundzustand unter Verwendung von D = -12 cm⁻¹ (erhalten aus SQUID-Experiment), E/D = 0.009, g = 2 (konstant).



Abbildung A.42. Schema der Energieniveaus für den Grundzustand von **16** als Funktion des Magnetfeldes, welches in x-Richtung wirkt. Die Funktion des Magnetfeldes wurde mit den Parametern, die für die Simulation des EPR-Spektrums von **16** in Abbildung A.41 verwendet worden ist.

[Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac] (17)



Abbildung A.43. X-Band cw-EPR-Spektrum (Toluol-Glas, T = 11 K, 9.6 GHz, 0.1 mW) von **17** (g'_1 = 5.98, g'_2 = 2.03 und g'_3 = 1.9).

⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren



Abbildung A.44. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektren von **14** (oben) und **16** (unten) im Festkörper, die bei T = 80 K und ohne anliegendes externes Magnetfeld aufgenommen wurden. Symbole: experimentelle Daten; farbige Linien: Lorentz-Kurvenanpassungen von Quadroupoldubletts (Parameter für die Kurvenanpassung sind dem Text zu entnehmen).
	Name	KoordZahl	δ / $mm \cdot s^{-1}$	$\frac{\Delta E_Q}{mm\cdot s^{-1}}$	Ref.
1	LFeCl L = CH[CtBuN(2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃)] ₂	3	0.74	-1.61	[401]
2	LFeMe L = CH[CtBuN(2,6-iPr ₂ C ₄ H ₂)] ₂	3	0.48	1.74	[401]
3	[LFeNNFeL] L = CH[CMeN(2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃)] ₂	3	0.62 (B = 0.05 T)	1.41 (B = 0.05 T)	[403]
4	[LFeOFeL] L = CH[CtBuN(2,6-iPr ₂ C ₆ H ₃)] ₂	3	0.64(2)	1.42(2)	[402]
5	$LFeCl_{2}Li(thf)$ $L = CH[CMeN(2,6-iPr_{2}C_{6}H_{3})]_{2}$	4	0.90(2)	2.40(2)	[486]
6	$[LFeH]_2$ L = CH[CMeN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2	4	0.90(2)	0.86(2)	[378]
7	$[LFeH]_2$ L = CH[CtBuN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2	4	0.59	1.58	[342]
8	$[(LFe)_2PhNNH_2]$ L = CH[CMeN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2	4	0.82	1.93	[360]
9	$LFe(\mu-\eta_2:\eta_2-AdN_6Ad)FeL$ $L = CH[CMeN(2,6-iPr_2C_6H_3)]_2$	4	0.75(1)	3.12(2)	[404]
10	[Fe(⁺ II)S ₄] ^{2–} Cluster aus Rubredoxin	4	0.70		[400]
11	[Fe(⁺ III)Fe(⁺ II)S ₂] ⁺ Cluster aus dem Rieske-Protein	4	0.72		[400]
12	[Fe ₄ S ₄] ⁺ Cluster der E. coli Sulfitreduktase	4	0.62		[400]

Tabelle A.2. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten (B = 0 T) anderer ausgewählter drei- und vierfachkoordinierter β -Diketiminato- und biologisch relevanter Fe(⁺II) *high-spin* Komplexe.

Tabelle A.3. ⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten (T = 80 K, B = 0 T) der [NiFe]Cl Komplexe nach Lubitz et al. ^[380]

	Name	KoordZahl	$\delta \ / \ mm \cdot s^{-1}$	$\Delta E_Q \ / \ mm \cdot s^{-1}$
1	[Ni(xch)FeCp*Cl]	6	1.07	2.53
2	[Ni(pdtch)FeCp*Cl]	6	0.96	2.68
3	[Ni(pdtdm)FeCp*Cl]	6	1.08	2.53
4	[Ni(xbsms)FeCp*Cl]	6	1.07	2.63

UV-vis-NIR-Spektren



Abbildung A.45. UV-vis-NIR-Spektren des reduzierten Komplexes 14 (blau) sowie des einfach oxidierten Komplexes 14⁺ (braun) in THF (1mM).

IR-Spektren





Abbildung A.40. Int-Spektrum (NDF-I ressing) von

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac][BArF] (14^{+[BArF]})



Abbildung A.47. IR-Spektrum (KBr-Pressling) von 14^{+[BArF]}.

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnacl] (15)





[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}NacnacCl] (16)



Abbildung A.49. IR-Spektrum (KBr-Pressling) von 16.

[Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac] (17)



Massenspektren

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] (14)



Abbildung A.51. HR-APCI-MS von **14**: m/z = 751.3041 [M]⁺; 751.3035 berechnet f. $[C_{38}H_{61}FeN_4NiS_2]^+$.

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac][BArF] (14^{+[BArF]})



Abbildung A.52. HR-APCI-MS von $14^{+[BArF]}$): m/z = 751.3019 [M]^+; 751.3035 berechnet f. $[C_{38}H_{61}FeN_4NiS_2]^+$.

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnacl] (15)



Abbildung A.53. HR-APCI-MS von **15**: m/z = 878.2087 $[M]^+;$ 878.2080 berechnet f. $[C_{38}H_{61}\text{FelN}_4\text{NiS}_2]^+.$

[Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}NacnacCl] (16)



Abbildung A.54. HR-ESI-MS von **16**: $m/z = 786.2756 [M]^+$; 786.2724 berechnet f. $[C_{38}H_{61}CIFeN_4NiS_2]^+$.

[Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac] (17)



Abbildung A.55. HR-APCI-MS von **17**:m/z = 723.2720 [M]⁺; 723.2722 berechnet f. $[C_{36}H_{57}FeN_4NiS_2]^+$.

A.1.3 Spektroskopische Daten zu Teil III

NMR-Spektren

[Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (19)



Abbildung A.56. ¹H-NMR-Spektrum von 19 (200.13 MHz, Methanol-d₄).

[Ni(bmmp-daco)SOFeBr₂] (21)



[Ni(pda-bme)Fp][BF₄] (24)



Abbildung A.59. VT-¹H-NMR-Spektren von **24** (200.13 MHz, DCM- d_2) im Temperaturbereich von T = 193 (*oben*) - 293 K (*unten*).



210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 ppm Abbildung A.60. ¹³C{H}-NMR-Spektrum von **24** (200.13 MHz, DCM-*d*₂).



Abbildung A.61. ¹³C{H}-NMR-Spektrum (DEPT-135) von 24 (200.13 MHz, DCM-*d*₂).



Abbildung A.62. H,H-COSY-NMR-Spektrum von 24 (200.13 MHz, DCM-d₂).



Abbildung A.63. HSQC-NMR-Spektrum von 24 (200.13 MHz, DCM-d₂).



[Ni(bmmp-daco)Fp][BF₄] (25)



Abbildung A.67. VT-¹H-NMR-Spektren von **25** (200.13 MHz, DCM- d_2) im Temperaturbereich von T = 193 (*oben*) - 293 K (*unten*).



Abbildung A.68. ¹³C{H}-NMR-Spektrum (DEPT-135) von 25 (200.13 MHz, DCM-d₂).









[Ni(pda-bme)FeCpCO][BF₄] (26)



230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 ppm Abbildung A.73. ¹³C{H}-NMR-Spektrum von **26** (200.13 MHz, DCM-*d*₂).



Abbildung A.74. ¹³C{H}-NMR-Spektrum (DEPT-135) von 26 (200.13 MHz, DCM-*d*₂).



Abbildung A.75. H,H-COSY-NMR-Spektrum von 26 (200.13 MHz, DCM-d₂).



Abbildung A.76. HSQC-NMR-Spektrum von 26 (200.13 MHz, DCM-d₂).





- - - -

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF₄] (27)







Abbildung A.82. H,H-COSY-NMR-Spektrum von 27 (200.13 MHz, DCM-d₂).







[Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆] (30)



Abbildung A.86. ¹H-NMR-Spektrum von 30 (200.13 MHz, DCM-*d*₂).





Abbildung A.88. ¹³C{H}-NMR-Spektrum (DEPT-135) von 30 (200.13 MHz, DCM-*d*₂).





Abbildung A.90. HSQC-NMR-Spektrum von 30 (200.13 MHz, DCM-d₂).



227



[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][PF₆] (31)



Abbildung A.93. ¹H-NMR-Spektrum von 31 (200.13 MHz, DCM-d₂).



Abbildung A.94. ¹³C{H}-NMR-Spektrum von **31** (200.13 MHz, DCM-*d*₂).





Abbildung A.96. H,H-COSY-NMR-Spektrum von 31 (200.13 MHz, DCM-d₂).



Abbildung A.97. HSQC-NMR-Spektrum von 31 (200.13 MHz, DCM-d₂).



Abbildung A.98. ¹⁹F-NMR-Spektrum von **31** (200.13 MHz, DCM-*d*₂).



UV-vis-NIR-Spektren [Ni(pda-bme)Fp][BF₄] (24)



Abbildung A.100. UV-vis-NIR-Spektrum von 24 in DCM (0.1mM).

[Ni(bmmp-daco)Fp][BF₄] (25)



Abbildung A.101. UV-vis-NIR-Spektrum von 25 in DCM (0.1mM).

[Ni(pda-bme)FeCpCO][BF₄] (26)



Abbildung A.102. UV-vis-NIR-Spektrum von 26 in DCM (0.1mM).

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF₄] (27)



Abbildung A.103. UV-vis-NIR-Spektrum von 27 in DCM (0.1mM).

[Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆] (30)



Abbildung A.104. UV-vis-NIR-Spektrum von 30 in DCM (0.1mM).

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][PF₆] (31)



Abbildung A.105. UV-vis-NIR-Spektrum von 30 in DCM (0.1mM).

IR-Spektren

[Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (19)



Abbildung A.106. Normiertes IR-Spektrum (ATR-Diamant, Absorption) von 19 als Feststoff.



[Ni(bmmp-daco)] (20)

Abbildung A.107. Normiertes IR-Spektrum (ATR-Diamant, Absorption) von 20 als Feststoff.
Ni(bmmp-daco)S¹⁸O (22)



Abbildung A.108. Normiertes IR-Spektrum (ATR-Diamant, Absorption) von 21 als Feststoff.

[Ni(bmmp-daco)SOFeBr₂] (21)



Abbildung A.109. Normiertes IR-Spektrum (ATR-Diamant, Absorption) von 21 als Feststoff.

Ni(bmmp-daco)S¹⁸OFeBr₂ (23)



Abbildung A.110. Normiertes IR-Spektrum (ATR-Diamant, Absorption) von 23 als Feststoff.

[Ni(pda-bme)Fp][BF₄] (24)



Abbildung A.111. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 24 als Feststoff.



Abbildung A.112. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 25 als Feststoff.

[Ni(pda-bme)FeCpCO][BF₄] (26)



Abbildung A.113. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 26 als Feststoff.



Abbildung A.114. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 27 als Feststoff.

[Ni(pda-bme)FeCpCO][I] (28)



Abbildung A.115. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 28 als Feststoff.

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][I] (29)



Abbildung A.116. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 29 als Feststoff.

[Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆] (30)



Abbildung A.117. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 30 als Feststoff.



Abbildung A.118. IR-Spektrum (ATR-Diamant) von 31 als Feststoff.



Abbildung A.119. IR-Spektrum (ATR-Diamant) des Rohproduktes der Reaktion des gemischten Thiolato/Sulfenato-Nickelkomplex 20 mit $FpBF_4$.



Abbildung A.120. IR-Spektrum (ATR-Diamant) des [NiFe]-Komplexes 35 als Feststoff.

Massenspektren

[Ni(bmmp-daco)S¹⁸O] (22)



Abbildung A.121. HR-ESI-MS von 22: 365.1120 $[M + H]^+$ (100%, 365.1112 ber. f. $[C_{14}H_{29}FeN_2Ni^{18}OS_2]^+).$

[Ni(pda-bme)Fp][BF₄] (24)



Abbildung A.122. HR-ESI-MS von 24: 483.0364 $[M]^+$ (25%, 483.0368 ber. f. $[C_{18}H_{29}FeN_2NiO_2S_2]^+).$

[Ni(bmmp-daco)Fp][BF₄] (25)



Abbildung A.123. HR-APCI-MS von 25: 523.0670 $[\rm M]^+$ (60%, 523.0681 ber. f. $[\rm C_{21}H_{33}FeN_2NiO_2S_2]^+).$

[Ni(pda-bme)FeCpCO][BF₄] (26)



Abbildung A.124. HR-ESI-MS von 26: 455.0414 [M]+ (<5%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+).$



Abbildung A.125. HR-ESI-MS von 27: 495.0736 [M]⁺ (<5%, 495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+).$

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF₄] (27)

[Ni(pda-bme)FeCpCO][I] (28)



Abbildung A.126. HR-ESI-MS von **28**: 455.0408 [M]⁺ (<5%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}FeN_2NiOS_2]^+$).

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][I] (29)



Abbildung A.127. HR-ESI-MS von **29**: 495.0726 [M]⁺ (25%, 495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$).

[Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆] (30)



Abbildung A.128. HR-ESI-MS von 30 (Kationenmodus): 455.0408 $[M]^+$ (55%, 455.0419 ber. f. $[C_{17}H_{29}\text{FeN}_2\text{NiOS}_2]^+).$



Abbildung A.129. HR-ESI-MS von **30** (Anionenmodus): 144.9643 $[PF_6]^-$ (100%, 144.9636 ber. f. $[PF_6]^-$).

[Ni(bmmp-daco)FeCpCO][PF₆] (31)



Abbildung A.130. HR-ESI-MS von **31** (Kationenmodus): 495.0720 [M]⁺ (85%, 495.0732 ber. f. $[C_{20}H_{33}FeN_2NiOS_2]^+$).



Abbildung A.131. HR-ESI-MS von **31** (Anionenmodus): 144.9641 $[PF_6]^-$ (100%, 144.9636 ber. f. $[PF_6]^-$).

[Ni(bmmp-daco)SOFp][BF₄] (32)



Abbildung A.132. HR-ESI-MS von 32: 539.0620 $[M]^+$ (5%, m/z = 539.0630 ber. f. $[C_{21}H_{33}FeN_2NiO_3S_2]^+).$

[Ni(bmmp-daco)S¹⁸OFp][BF₄] (33)



Abbildung A.133. HR-ESI-MS von 33: 541.0679 $[M]^+$ (5%, 541.0672 ber. f. $[C_{21}H_{33}\text{FeN}_2\text{Ni}^{18}\text{OO}_2\text{S}_2]^+).$

[Ni(bmmp-daco)SOFeCpCO][BF₄] (37)



Abbildung A.134. HR-ESI-MS von **37**: 511.0671 [M]⁺ (<5%, m/z = 511.0681 ber. f. $[C_2H_{33}FeN_2NiO_2S_2]^+$).

[Ni(bmmp-daco)S¹⁸OFeCpCO][BF₄] (38)



Abbildung A.135. HR-ESI-MS von 38: 513.0720 $[M]^+~({<}5\%,~513.0723~\text{ber.}~f.~[C_{20}H_{33}\text{FeN}_2\text{Ni}^{18}\text{OOS}_2]^+).$

A.2 Röntgenkristallographische Daten

A.2.1 Röntgenkristallographische Daten zu Teil I

Tabelle A.4. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung des Pyridinoxysilans 6.

Empirische Formel	C ₆₈ H ₉₀ N ₆ O ₂ Si ₂
Summenformel	C ₃₄ H ₄₅ N ₃ OSi
Ζ	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	539.82
Habitus	farblose Rhomben
Kristallgröße / mm ⁻³	0.15 imes 0.11 imes 0.05
Volumen / Å ³	6283.4(2)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.141
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a / Å	17.4426(3)
<i>b</i> / Å	8.9823(2)
c / Å	40.7976(8)
α / °	90
β/°	100.572(2)
γ / $^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
$\lambda / Å$	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.876
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ -Bereich / $^{\circ}$ (Vollständigkeit)	2.58 - 67.48 (99.8%)
Index-Bereich	$19 \leftarrow h \leftarrow 20, 10 \leftarrow k \leftarrow 10, 48 \leftarrow l \leftarrow 47$
Anz. gem., unabh. Reflexe	42011, 11301
R _{int}	0.0505
Anz. Daten / restraints / Parameter	11301 / 0 / 729
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0741, wR2 = 0.1818
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0972, wR2 = 0.2003
GooF, S	1.044
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.878, -0.423

Molekül 1		Molekül 2		
Si1-O1	1.654(2)	Si2-O2	1.653(2)	
Si1-N2	1.719(2)	Si2-N4	1.717(2)	
Si1-N1	1.724(2)	Si2-N5	1.720(2)	
O1-C26	1.361(4)	O2-C27	1.365(4)	
C1-C2	1.399(4)	C6-C7	1.404(4)	
C4-C5	1.434(4)	C9-C10	1.431(4)	
01-Si1-N2	105.88(11)	O2-Si2-N4	113.72(12)	
01-Si1-N1	114.17(12)	O2-Si2-N5	105.65(11)	
N2-Si1-N1	104.47(12)	N4-Si2-N5	104.34(12)	
C26-O1-Si1	123.4(2)	C27-O2-Si2	123.7(2)	

 Tabelle A.5. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur des Pyridinoxysilans 6.



 Tabelle A.6.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7.

Empirische Formel	$2(C_{34}H_{45}Br_2N_3NiOSi), 3(CCl_2), C_2Cl_3;$
	ges. $C_{73}H_{90}Br_4Cl_9N_6Nl_2O_2Sl_2$
Summenformel	$C_{34}H_{45}Br_2N_3NIOSI$
Molmasse / g·mol ^{−1}	758.34
Habitus	orange Plättchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.20 imes 0.19 imes 0.16
Volumen / Å ³	8249.7(3)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.526
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c
a / Å	33.7364(7)
<i>b</i> / Å	12.0074(2)
<i>c</i> / Å	20.9296(5)
α / °	90
β/°	103.336(2)
$\gamma / ^{\circ}$	90
Ť / K	150(2)
λ / Å	0.71073
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	2.761
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ -Bereich / $^{\circ}$ (Vollständigkeit)	1.24 - 26.24 (97.2%)
Index-Bereich	$-19 \leftarrow h \leftarrow 41, -14 \leftarrow k \leftarrow 14, -26 \leftarrow l \leftarrow 25$
Anz. gem., unabh. Reflexe	17152, 8076
R _{int}	0.0335
Anz. Daten / restraints / Parameter	8076 / 0 / 483
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1701
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1827
GooF, S	1.054
Restelektronendichte / e $^-$ / Å $^{-3}$	0.988, -2.543

Br1-Ni1	2.3321(7)
Ni1-Br2A	2.389(10)
Ni1-Br2B	2.446(9)
Ni1-N1	1.933(4)
Ni1-Si1	2.1338(12)
Si1-O1	1.688(3)
Si1-N2	1.786(3)
Si1-N3	1.798(3)
O1-C5	1.338(5)
C1-C2	1.511(6)
C4-C5	1.496(5)
N1-Ni1-Si1	84.69(12)
N1-Ni1-Br1	166.32(12)
Si1-Ni1-Br1	82.04(4)
N1-Ni1-Br2A	98.3(3)
Si1-Ni1-Br2A	171.56(17)
Br1-Ni1-Br2A	95.3(3)
N1-Ni1-Br2B	97.5(2)
Si1-Ni1-Br2B	177.5(2)
Br1-Ni1-Br2B	95.9(2)
Br2A-Ni1-Br2B	6.6(3)
01-Si1-N2	101.86(15)
O1-Si1-N3	104.02(15)
N2-Si1-N3	99.02(16)
O1-Si1-Ni1	101.32(11)
N2-Si1-Ni1	124.45(12)
N3-Si1-Ni1	122.80(12)
C5-O1-Si1	116.7(3)

 Tabelle A.7.
 Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7.





A.2.2 Röntgenkristallographische Daten zu Teil II

Tabelle A.G. Aligabeli zu Klistalidateli uliu	
Empirische Formel	C ₇₆ H ₁₂₂ Fe ₂ N ₈ Ni ₂ S ₄
Summenformel	C ₃₈ H ₆₁ FeN ₄ NiS ₂
Ζ	2
Molmasse / g·mol ^{−1}	752.57
Habitus	dunkelrote Blöcke
Kristallgröße / mm ⁻³	0.36 imes 0.28 imes 0.20
Volumen / Å ³	3933.99(16)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.271
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, PĪ
a / Å	11.4527(3)
<i>b</i> / Å	13.4110(3)
c / Å	25.6239(6)
α / °	91.256(2)
β / °	90.805(2)
$\gamma / ^{\circ}$	90.692(2)
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	4.763
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	3.30 - 67.49 (99.8%)
Index-Bereich	-13 \leftarrow h \leftarrow 13, -12 \leftarrow k \leftarrow 16, -30 \leftarrow l \leftarrow 30
Anz. gem., unabh. Reflexe	28254, 14135
R _{int}	0.0305
Anz. Daten / restraints / Parameter	14135 / 0 / 849
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1493
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1539
GooF, S	1.113
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.234, -0.879

Tabelle A.8. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] (14).

Mole	Molekül 1 N		1olekül 2	
Ni1-N3	2.075(3)	Ni2-N6	2.092(3)	
Ni1-N4	2.123(3)	Ni2-N5	2.114(3)	
Ni1-S2	2.2299(11)	Ni2-S4	2.2333(10)	
Ni1-S1	2.2541(11)	Ni2-S3	2.2548(10)	
Fe1-N1	2.018(3)	Fe2-N7	2.029(3)	
Fe1-N2	2.020(3)	Fe2-N8	2.009(3)	
Fe1-S2	2.3677(10)	Fe2-S4	2.3534(10)	
Fe1-S1	2.3696(10)	Fe2-S3	2.3714(10)	
N3-Ni1-N4	102.36(13)	N6-Ni2-N5	101.40(12)	
N3-Ni1-S2	134.79(10)	N6-Ni2-S4	137.33(9)	
N4-Ni1-S2	91.30(10)	N5-Ni2-S4	91.65(9)	
N3-Ni1-S1	91.44(10)	N6-Ni2-S3	91.92(9)	
N4-Ni1-S1	124.13(10)	N5-Ni2-S3	122.11(9)	
S2-Ni1-S1	116.02(4)	S4-Ni2-S3	115.09(4)	
N1-Fe1-N2	92.96(12)	N8-Fe2-N7	92.68(12)	
N1-Fe1-S2	120.00(9)	N8-Fe2-S4	121.51(9)	
N2-Fe1-S2	105.47(9)	N7-Fe2-S4	106.57(9)	
N1-Fe1-S1	111.81(9)	N8-Fe2-S3	108.22(9)	
N2-Fe1-S1	119.98(9)	N7-Fe2-S3	122.03(9)	
S2-Fe1-S1	106.80(4)	S4-Fe2-S3	106.56(4)	
Ni1-S1-Fe1	67.89(3)	Ni2-S3-Fe2	68.76(3)	
Ni1-S2-Fe1	68.30(3)	Ni2-S4-Fe2	69.44(3)	

Tabelle A.9. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] (14).



 Tabelle A.10. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnacl] (15).

Empirische Formel	$C_{88}H_{142}Fe_2I_2N_8Ni_2O_3$
Summenformel	$C_{44}H_{71}FeIN_4NiO_1 \cdot 50$
Z	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	985.63
Habitus	hellbraune Plättchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.25 imes 0.23 imes 0.04
Volumen / Å ³	4818.2(3)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.359
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
a / Å	13.9751(6)
<i>b</i> / Å	18.0916(7)
c / Å	20.0644(8)
α / °	90
β/°	108.235(4)
$\gamma / ^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	9.012
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	3.37 - 67.50 (99.8%)
Index-Bereich	-16 \leftarrow h \leftarrow 16, -21 \leftarrow k \leftarrow 14, -24 \leftarrow l \leftarrow 23
Anz. gem., unabh. Reflexe	17823, 8676
R _{int}	0.0547
Anz. Daten / restraints / Parameter	8676 / 0 / 515
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1437
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0751, wR2 = 0.1582
GooF, S	1.066
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.703, -0.728

Ni1-N4	1.994(4)
Ni1-N3	1.998(4)
Ni1-S2	2.1567(15)
Ni1-S1	2.1792(16)
Fe1-I1	2.7015(9)
Fe1-N2	2.074(4)
Fe1-N1	2.103(4)
Fe1-S1	2.4625(15)
Fe1-S2	2.7211(16)
N4-Ni1-N3	99.36(18)
N4-Ni1-S2	89.19(14)
N3-Ni1-S2	171.06(14)
N4-Ni1-S1	171.62(14)
N3-Ni1-S1	88.94(14)
S2-Ni1-S1	82.47(6)
N2-Fe1-N1	88.70(16)
N2-Fe1-S1	141.15(13)
N1-Fe1-S1	99.75(12)
N2-Fe1-I1	107.14(13)
N1-Fe1-I1	102.24(12)
N2-Fe1-S2	90.58(12)
N1-Fe1-S2	155.81(13)
S1-Fe1-S2	66.70(5)
I1-Fe1-S2	101.07(4)
Ni1-S1-Fe1	82.35(5)
Ni1-S2-Fe1	76.84(5)

 Tabelle A.11. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnacl]

 (15).







 Tabelle A.12. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}NacnacCl] (16).

Empirische Formel	C ₅₀ H ₈₁ ClFeN ₄ NiO ₃ S ₂
Summenformel	C ₅₀ H ₈₁ ClFeN ₄ NiO ₃ S ₂
Z	1
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	1000.32
Habitus	braune Plättchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.27 imes 0.13 imes 0.04
Volumen / Å ³	2649.9(2)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.254
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, <i>P</i> Ī
a / Å	12.4887(7)
<i>b</i> / Å	12.5762(6)
c / Å	18.3163(7)
α / °	96.180(4)
β/°	108.409(4)
$\gamma / ^{\circ}$	99.750(4)
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	4.158
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	2.58 - 67.50 (99.8%)
Index-Bereich	$\textbf{-14} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{14}, \textbf{-14} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{15}, \textbf{-14} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{21}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	17296, 9506
R _{int}	0.0352
Anz. Daten / restraints / Parameter	9506 / 0 / 579
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1431
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0678, wR2 = 0.1557
GooF, S	1.025
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.641, -0.577

bme)Fe ^{Brpp} NachacCIJ (16).		
	Ni1-N3	2.002(3)
	Ni1-N4	1.996(3)
	Ni1-S1	2.1814(10)
	Ni1-S2	2.1545(11)
	Fe1-N1	2.083(3)
	Fe1-N2	2.056(2)
	Fe1-Cl1	2.3167(9)
	Fe1-S1	2.4271(11)
	N4-Ni1-N3	98.79(11)
	N4-Ni1-S2	89.02(8)
	N3-Ni1-S2	170.97(9)
	N4-Ni1-S1	171.14(8)
	N3-Ni1-S1	89.70(8)
	S2-Ni1-S1	82.73(5)
	N2-Fe1-N1	89.15(10)
	N2-Fe1-Cl1	117.46(8)
	N1-Fe1-Cl1	108.15(8)
	N2-Fe1-S1	125.99(8)
	N1-Fe1-S1	104.21(8)
	Cl1-Fe1-S1	107.56(3)
	Ni1-S1-Fe1	86.40(4)
	N1 N2 Fe	CI1 S1 Ni1
		S2 🎸 🎢

Tabelle A.13. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pdabme)Fe^{Dipp}NacnacCI] (16).

 Tabelle A.14. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac] (17).

Empirische Formel	$C_{72}H_{104}Fe_2N_8Ni_2S_4$
Summenformel	C ₃₆ H ₅₂ FeN ₄ NiS ₂
Z	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	1441.98
Habitus	dunkelrote Plättchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.20 imes 0.18 imes 0.03
Volumen / Å ³	7296.72(18)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.313
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a / Å	15.4689(2)
<i>b</i> / Å	11.1911(2)
c / Å	42.7257(5)
α / °	90
β/°	99.4180(10)
γ / $^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	5.116
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	4.09 - 67.50 (99.9%)
Index-Bereich	-18 \leftarrow h \leftarrow 18, -13 \leftarrow k \leftarrow 13, -51 \leftarrow l \leftarrow 38
Anz. gem., unabh. Reflexe	47439, 13154
R _{int}	0.1372
Anz. Daten / restraints / Parameter	13154 / 0 / 818
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.2052
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1108, wR2 = 0.2314
GooF, S	1.038
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.900, -0.795

Molekül 1		Molekül 2		
Ni1-Fe1	2.6253(13)	Fe2-Ni2	2.5957(13)	
Ni1-N4	2.103(5)	Ni2-N7	2.087(5)	
Ni1-N3	2.122(5)	Ni2-N8	2.124(5)	
Ni1-S2	2.2360(15)	Ni2-S3	2.2206(15)	
Ni1-S1	2.2496(16)	Ni2-S4	2.2572(16)	
Fe1-N1	2.017(5)	Fe2-N5	2.012(4)	
Fe1-N2	2.030(5)	Fe2-N6	2.024(5)	
Fe1-S1	2.3434(15)	Fe2-S4	2.3375(15)	
Fe1-S2	2.3452(16)	Fe2-S3	2.3546(15)	
N4-Ni1-N3	101.8(2)	N7-Ni2-N8	102.5(2)	
N4-Ni1-S2	133.88(15)	N7-Ni2-S3	137.81(16)	
N3-Ni1-S2	91.02(14)	N8-Ni2-S3	90.73(13)	
N4-Ni1-S1	91.99(15)	N7-Ni2-S4	91.75(14)	
N3-Ni1-S1	128.89(17)	N8-Ni2-S4	122.19(15)	
S2-Ni1-S1	113.83(6)	S3-Ni2-S4	114.74(6)	
N4-Ni1-Fe1	132.94(16)	N7-Ni2-Fe2	131.63(15)	
N3-Ni1-Fe1	125.04(16)	N8-Ni2-Fe2	124.92(14)	
S2-Ni1-Fe1	57.01(4)	S3-Ni2-Fe2	57.91(4)	
S1-Ni1-Fe1	56.84(4)	S4-Ni2-Fe2	57.08(4)	
N1-Fe1-N2	91.6(2)	N5-Fe2-N6	92.40(19)	
N1-Fe1-S1	117.32(14)	N5-Fe2-S4	114.60(14)	
N2-Fe1-S1	113.03(13)	N6-Fe2-S4	115.23(12)	
N1-Fe1-S2	113.83(13)	N5-Fe2-S3	114.75(13)	

 Tabelle A.15. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pda-bme)Fe^{Dep}Nacnac]

 (17).



A.2.3 Röntgenkristallographische Daten zu Teil III

	3 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Empirische Formel	$C_{14}H_{28}Br_2FeN_2NiS_2$
Summenformel	$C_{14}H_{28}Br_2FeN_2NiS_2$
Ζ	4
Molmasse / g·mol ^{−1}	562.88
Habitus	rote hexagonale Plättchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.17 imes 0.11 imes 0.06
Volumen / Å ³	2010.74(3)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.859
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
a / Å	11.77290(10)
<i>b</i> / Å	13.21690(10)
c / Å	12.93160(10)
α / °	90
β / °	92.1640(10)
$\gamma / ^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	13.512
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	4.79 - 67.49 (99.8%)
Index-Bereich	$\textbf{-14} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{9}, \textbf{-15} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{15}, \textbf{-15} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{15}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	7439, 3615
R _{int}	0.0230
Anz. Daten / restraints / Parameter	3615 / 0 / 203
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0644
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0662
GooF, S	0.851
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.555, -0.374

Tabelle A.16. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (19).

Ni1-N1	1.976(2)
Ni1-N2	1.974(2)
Ni1-S1	2.1646(7)
Ni1-S2	2.1653(6)
Fe1-Br2	2.3772(4)
Fe1-S1	2.4036(6)
Fe1-S2	2.4099(7)
Fe1-S1	2.4036(6)
Fe1-S2	2.4099(7)
Fe1-Br1	2.3936(4)
Fe1-Br2	2.3772(4)
N2-Ni1-N1	91.74(8)
N2-Ni1-S1	177.64(6)
N1-Ni1-S1	90.44(6)
N2-Ni1-S2	90.40(6)
N1-Ni1-S2	177.62(7)
S1-Ni1-S2	87.41(2)
Br2-Fe1-Br1	116.180(18)
Br2-Fe1-S1	111.15(2)
Br1-Fe1-S1	118.36(2)
Br2-Fe1-S2	111.70(2)
Br1-Fe1-S2	116.51(2)
S1-Fe1-S2	76.85(2)
Ni1-S1-Fe1	84.40(2)
Ni1-S2-Fe1	84.23(2)

Tabelle A.17. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^{\circ}$] der Kristallstruktur von [Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (19).



Empirische Formel	C ₁₆ H ₃₁ Br ₂ FeN ₃ NiOS ₂
Summenformel	$C_{16}H_{31}Br_{2}FeN_{3}NiOS_{2}$
Z	4
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	619.94
Habitus	braune Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.45 imes 0.04 imes 0.03
Volumen / Å ³	2339.02(9)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.760
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a / Å	12.9892(3)
<i>b</i> / Å	9.3768(2)
c / Å	19.2510(4)
α / °	90
β/°	93.993(2)
γ / °	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	11.728
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	3.41 - 67.50 (99.6%)
Index-Bereich	$\textbf{-15} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{15}, \textbf{-10} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{11}, \textbf{-20} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{23}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	14520, 4196
R _{int}	0.0510
Anz. Daten / restraints / Parameter	4196 / 0 / 240
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0933
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0977
GooF, S	1.022
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.909, -0.757

 Tabelle A.18. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(bmmp-daco)SOFeBr₂] (21).

Ni1-N1	1.970(3)
Ni1-N2	1.985(3)
Ni1-S1	2.1578(10)
Ni1-S2	2.1587(10)
Fe1-Br1	2.4019(6)
Fe1-Br2	2.4064(6)
Fe1-S2	2.3741(9)
Fe1-O1	2.012(3)
S1-O1	1.562(2)
N1-Ni1-N2	91.31(12)
N1-Ni1-S1	89.04(9)
N2-Ni1-S1	176.61(10)
N1-Ni1-S2	176.53(9)
N2-Ni1-S2	90.20(9)
S1-Ni1-S2	89.64(4)
O1-Fe1-S2	89.27(7)
O1-Fe1-Br1	108.61(8)
S2-Fe1-Br1	119.26(3)
O1-Fe1-Br2	107.68(7)
S2-Fe1-Br2	109.48(3)
Br1-Fe1-Br2	118.12(3)
S1-O1-Fe1	121.31(13)
Ni1-S2-Fe1	101.30(4)

Tabelle A.19. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(bmmp-daco)*SO*FeBr₂] (21).



269

Empirische Formel	C ₁₈ H ₂₉ BF ₄ FeN ₂ NiO ₂ S ₂
Summenformel	$C_{18}H_{29}BF_4FeN_2NiO_2S_2$
Ζ	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	570.92
Habitus	rote Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.17 imes 0.07 imes 0.06
Volumen / Å ³	1157.39(8)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.638
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, PĪ
a / Å	8.3084(3)
<i>b</i> / Å	10.9307(4)
c / Å	13.2647(6)
α / °	78.143(3)
β/°	80.107(3)
γ / $^{\circ}$	83.363(3)
Т / К	150(2)
$\lambda / Å$	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	8.178
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ -Bereich / $^{\circ}$ (Vollständigkeit)	4.15 - 67.47 (99.8%)
Index-Bereich	$\textbf{-8} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{9}, \textbf{-12} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{13}, \textbf{-15} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{15}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	7370, 4155
R _{int}	0.0246
Anz. Daten / restraints / Parameter	4155 / 0 / 282
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0904
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0925
GooF, S	1.030
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.974, -0.446

 Tabelle A.20.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)Fp][BF4] (24).

Ni1-N2	1.987(2)
Ni1-N1	2.015(2)
Ni1-S1	2.1813(7)
Ni1-S2	2.1824(7)
Fe1-S1	2.2994(7)
Fe1-C1	1.772(3)
Fe1-C2	1.785(3)
C1-O1	1.143(3)
C2-O2	1.145(3)
N2-Ni1-N1	98.49(8)
N2-Ni1-S1	173.18(7)
N1-Ni1-S1	88.10(6)
N2-Ni1-S2	87.91(7)
N1-Ni1-S2	173.34(6)
S1-Ni1-S2	85.56(3)
C1-Fe1-C2	92.89(12)
C1-Fe1-C4	118.68(13)
Ni1-S1-Fe1	116.66(3)
O1-C1-Fe1	178.1(3)
O2-C2-Fe1	174.1(2)

 Tabelle A.21. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pda-bme)Fp][BF4] (24).



Empirische Formel	$C_{44}H_{69}BF_8Fe_2N_5Ni_2O_4S_4$
Summenformel	$C_{44}H_{69}BF_8Fe_2N_5Ni_2O_4S_4$
Z	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	1259.79
Habitus	rote Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.14 imes 0.05 imes 0.02
Volumen / Å ³	2696.0(4)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.552
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, PĪ
a / Å	11.2613(7)
<i>b</i> / Å	13.2478(11)
c / Å	19.4419(16)
α / °	73.665(7)
β/°	82.416(6)
γ / $^{\circ}$	76.157(6)
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	7.082
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	2.37 - 67.50 (99.4%)
Index-Bereich	$\textbf{-10} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{13, -15} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{15, -23} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{19}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	17193, 9669
R _{int}	0.0907
Anz. Daten / restraints / Parameter	9669 / 97 / 674
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0709, wR2 = 0.1693
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1168, wR2 = 0.2062
GooF, S	1.040
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.947, -0.689

 Tabelle A.22.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(bmmp-daco)Fp][BF4] (25).
Mole	ekül 1	Molekül 2					
Ni1-N2	1.977(6)	Ni2-N3	2.003(6)				
Ni1-N1	2.001(6)	Ni2-N4	1.974(6)				
Ni1-S2	2.152(2)	Ni2-S3	2.1625(19)				
Ni1-S1	2.1574(19)	Ni2-S4	2.151(2)				
Fe1-C2	1.766(7)	Fe2-C3	1.796(8)				
Fe1-C1	1.788(8)	Fe2-C4	1.772(8)				
Fe1-S1	2.3176(18)	Fe2-S3	2.3091(18)				
O1-C1	1.140(9)	O3-C3	1.136(9)				
O2-C2	1.145(8)	O4-C4	1.147(9)				
N2-Ni1-N1	91.9(3)	N4-Ni2-N3	91.5(2)				
N2-Ni1-S2	90.0(2)	N4-Ni2-S4	90.7(2)				
N1-Ni1-S2	176.36(18)	N3-Ni2-S4	171.72(17)				
N2-Ni1-S1	175.54(17)	N4-Ni2-S3	173.40(17)				
N1-Ni1-S1	90.45(18)	N3-Ni2-S3	91.01(17)				
S2-Ni1-S1	87.90(7)	S4-Ni2-S3	87.75(8)				
C2-Fe1-C1	92.4(4)	C4-Fe2-C3	91.8(3)				
C1-Fe1-S1	95.1(2)	C4-Fe2-S3	100.6(2)				
C2-Fe1-S1	100.6(2)	C3-Fe2-S3	92.6(2)				
O1-C1-Fe1	173.2(6)	O3-C3-Fe2	175.4(6)				
O2-C2-Fe1	173.8(6)	O4-C4-Fe2	172.6(7)				
Ni1-S1-Fe1	108.56(8)	Ni2-S3-Fe2	111.47(8)				

Tabelle A.23. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(bmmp-daco)Fp][BF₄] (25).



Empirische Formel	$C_{17}H_{29}BF_4FeN_2NiOS_2$
Summenformel	$C_{17}H_{29}BF_4FeN_2NiOS_2$
Z	4
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	542.91
Habitus	rote Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.33 imes 0.11 imes 0.11
Volumen / Å ³	2103.38(16)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.714
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
a / Å	10.3086(4)
<i>b</i> / Å	14.3909(7)
c / Å	14.2010(6)
α / °	90
β / $^{\circ}$	93.225(4)
γ / °	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	8.925
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ -Bereich / $^{\circ}$ (Vollständigkeit)	6.90 - 69.98 (98.7%)
Index-Bereich	$\textbf{-12} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{11}, \textbf{-17} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{17}, \textbf{-17} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{15}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	8094, 3949
R _{int}	0.0533
Anz. Daten / restraints / Parameter	3949 / 0 / 264
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.1226, wR2 = 0.3495
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1398, wR2 = 0.3601
GooF, S	1.115
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	2.745, -1.261

 Tabelle A.24.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)FeCpCO][BF₄] (26).

Ni1-Fe1	2.825(3)
Ni1-N1	1.982(10)
Ni1-N2	1.986(10)
Ni1-S2	2.170(3)
Ni1-S1	2.176(3)
Fe1-C1	1.764(13)
Fe1-S1	2.307(3)
Fe1-S2	2.315(4)
O1-C1	1.153(16)
N1-Ni1-N2	100.8(4)
N1-Ni1-S2	169.1(3)
N2-Ni1-S2	89.6(3)
N1-Ni1-S1	89.4(3)
N2-Ni1-S1	169.1(3)
S2-Ni1-S1	80.03(13)
C1-Fe1-S1	99.2(4)
C1-Fe1-S2	100.8(5)
O1-C1-Fe1	173.3(12)
Ni1-S1-Fe1	78.05(11)
Ni1-S2-Fe1	77.99(11)

 Tabelle A.25. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pda-bme)FeCpCO][BF4]

 (26).



Empirische Formel	$C_{20}H_{33}BF_4FeN_2NiOS_2$
Summenformel	$C_{20}H_{33}BF_4FeN_2NiOS_2$
Z	4
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	582.97
Habitus	grüne Plättchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.24 imes 0.18 imes 0.01
Volumen / Å ³	2404.0(3)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.611
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$
a / Å	10.9059(7)
<i>b</i> / Å	13.9185(8)
c / Å	16.1039(13)
α / °	90
β/°	100.441(6)
$\gamma / ^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	7.854
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	4.12 - 67.50 (99.6%)
Index-Bereich	-10 \leftarrow h \leftarrow 13, -16 \leftarrow k \leftarrow 10, -19 \leftarrow l \leftarrow 15
Anz. gem., unabh. Reflexe	8869, 4308
R _{int}	0.0842
Anz. Daten / restraints / Parameter	4308 / 0 / 293
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1637
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0922, wR2 = 0.1951
GooF, S	0.995
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.052, -1.045

 Tabelle A.26.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF₄] (27).

Ni1-N1	1.974(5)
Ni1-N2	1.982(5)
Ni1-S1	2.1432(15)
Ni1-S2	2.1270(16)
Fe1-S1	2.3092(15)
Fe1-S2	2.2888(15)
Fe1-C1	1.753(6)
O1-C1	1.149(7)
N1-Ni1-N2	92.7(2)
N1-Ni1-S1	91.87(15)
N2-Ni1-S1	175.44(16)
N1-Ni1-S2	175.65(15)
N2-Ni1-S2	91.45(15)
S2-Ni1-S1	84.01(6)
C1-Fe1-S1	100.5(2)
C1-Fe1-S2	100.60(18)
O1-C1-Fe1	175.6(5)
Ni1-S1-Fe1	89.64(6)
Ni1-S2-Fe1	90.59(6)

Tabelle	A.27.	Ausgewählte	Abstände	[Å]	und	Winkel	[°]	der	Kristallstruktur	von	[Ni(bmmp-
daco)Fe	CpCO][I	BF ₄] (27).						_			



Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₉ F ₆ FeN ₂ NiOPS ₂
Summenformel	$C_{17}H_{29}F_6FeN_2NiOPS_2$
Z	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	601.07
Habitus	rote Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.42 imes 0.07 imes 0.06
Volumen / Å ³	1133.55(5)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.761
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, <i>Cm</i>
a / Å	14.6259(4)
<i>b</i> / Å	10.2365(3)
c / Å	7.5799(2)
α / °	90
β / $^{\circ}$	92.735(3)
γ / °	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	9.133
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	7.78 - 69.98 (99.1%)
Index-Bereich	-17 \leftarrow h \leftarrow 16, -12 \leftarrow k \leftarrow 12, -9 \leftarrow l \leftarrow 7
Anz. gem., unabh. Reflexe	2052, 1442
R _{int}	0.0382
Anz. Daten / restraints / Parameter	1442 / 2 / 152
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1116
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1124
GooF, S	1.047
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.181, -0.681

 Tabelle A.28.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆] (30).

Fe1-Ni1	2.7883(14)
Ni1-N1	1.981(4)
Ni1-N1′	1.981(4)
Ni1-S1	2.1732(13)
Ni1-S1'	2.1732(13)
Fe1-S1	2.3122(14)
Fe1-S1'	2.3122(14)
Fe1-C1	1.773(7)
O1-C1	1.139(10)
N1'-Ni1-N1	101.1(3)
N1'-Ni1-S1'	89.59(13)
N1-Ni1-S1'	168.86(13)
N1'-Ni1-S1	168.86(13)
N1-Ni1-S1	89.59(13)
S1'-Ni1-S1	79.56(7)
C1-Fe1-S1	100.65(19)
C1-Fe1-S1'	100.65(19)
S1-Fe1-S1'	73.94(7)
C1-Fe1-Ni1	68.0(2)
O1-C1-Fe1	173.2(7)
Ni1-S1-Fe1	76.80(5)

Tabelle A.29. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur von [Ni(pda-bme)FeCpCO][PF₆](**30**). Äquivalente Atome (') wurden über die Symmetrie-Transformation x, -y+1, z dargestellt.



Empirische Formel	$C_{40}H_{66}F_{12}Fe_2N_4Ni_2O_2P_2S_4$
Summenformel	$C_{20}H_{33}F_6FeN_2NiOPS_2$
Z	2
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	641.11
Habitus	braune Blöcke
Kristallgröße / mm ⁻³	0.23 imes 0.20 imes 0.15
Volumen / Å ³	2596.40(12)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.640
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, $P2_12_12_1$
a / Å	10.9567(3)
<i>b</i> / Å	14.9368(4)
c / Å	15.8648(4)
α / °	90
β / °	90
γ / $^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	8.017
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	4.06 - 67.50 (100%)
Index-Bereich	$\textbf{-13} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{12}, \textbf{-17} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{17}, \textbf{-17} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{19}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	9858, 4656
R _{int}	0.0900
Anz. Daten / restraints / Parameter	4656 / 0 / 311
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1686
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0705, wR2 = 0.1756
GooF, S	1.087
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.624, -0.895

 Tabelle A.30.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung von [Ni(bmmp-daco)FeCpCO][PF₆] (31).

Ni1-N1	1.968(5)
Ni1-N2	1.983(5)
Ni1-S1	2.1320(16)
Ni1-S2	2.1409(16)
Fe1-S2	2.2948(16)
Fe1-S1	2.3003(16)
O1-C1	1.144(8)
N1-Ni1-N2	92.7(2)
N1-Ni1-S1	91.80(17)
N2-Ni1-S1	175.33(16)
N1-Ni1-S2	175.03(18)
N2-Ni1-S2	92.22(16)
S1-Ni1-S2	83.26(6)
C1-Fe1-S1	103.1(2)
C1-Fe1-S2	101.8(2)
S2-Fe1-S1	76.30(6)
O1-C1-Fe1	171.6(6)
Ni1-S1-Fe1	89.72(6)
Ni1-S2-Fe1	89.65(6)

Tabelle	A.31.	Ausgewählte	Abstände	[Å]	und	Winkel	[°]	der	Kristallstruktur	von	[Ni(bmmp-
daco)Fe0	CpCO][I	PF ₆] (31).									





Empirische Formel	C ₃₆ H ₆₈ B ₂ F ₈ FeN ₈ Ni ₂ O ₂ S ₄
Summenformel	$C_{36}H_{68}B_{2}F_{8}FeN_{8}Ni_{2}O_{2}S_{4}$
Z	4
Molmasse / g·mol ^{−1}	1120.11
Habitus	rote Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.19 imes 0.07 imes 0.06
Volumen / Å ³	4913.32(8)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.514
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
a / Å	11.00580(10)
<i>b</i> / Å	26.2554(2)
c / Å	17.3014(2)
α / °	90
β/°	100.6500(10)
γ / $^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	5.433
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	3.10 - 67.50 (99.9%)
Index-Bereich	$\textbf{-12} \leftarrow \textbf{h} \leftarrow \textbf{13}, \textbf{-21} \leftarrow \textbf{k} \leftarrow \textbf{31}, \textbf{-20} \leftarrow \textbf{l} \leftarrow \textbf{20}$
Anz. gem., unabh. Reflexe	34039, 8848
R _{int}	0.0314
Anz. Daten / restraints / Parameter	8848 / 0 / 580
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1155
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1229
GooF, S	1.010
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	1.166, -0.824

 Tabelle A.32.
 Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes 34.

	1 0 - 0 (0)
Ni1-N1	1.979(3)
Ni1-N3	1.984(3)
Ni1-S3	2.1489(9)
Ni1-S1	2.1534(9)
Fe1-O2	1.979(2)
Fe1-O1	1.990(2)
Fe1-N5	2.177(3)
Fe1-S3	2.5447(9)
Fe1-S4	2.5961(9)
S1-O1	1.558(2)
Ni2-N2	1.983(3)
Ni2-N4	1.900(3)
NG2 S2	2.1475(0)
INIZ-32	2.1473(9) 2.1672(0)
INIZ-34	2.1073(9)
52-02	1.361(2)
N1-Ni1-N3	91.51(12)
N1-Ni1-S3	178.14(9)
N3-Ni1-S3	90.17(9)
N1-Ni1-S1	89.35(9)
N3-Ni1-S1	177.36(9)
S3-Ni1-S1	88.93(3)
O2-Fe1-O1	172.51(10)
02-Fe1-N5	94.05(11)
01-Fe1-N5	93.42(10)
O^2 -Fe1-S3	92 06(7)
01-Fe1-S3	87 52(7)
N5-Fe1-S3	96.92(8)
Ω^2 -Fe1-S4	85 86(7)
$O1_{-}E_{0}1_{-}S4$	92.91(7)
N5-Fo1-S4	95.78(8)
S2 Eo1 S4	167.25(3)
53-101-34	107.23(3) 102.26(12)
NO NEO NIA	123.30(13)
N2-INIZ-IN4	91.10(12)
INZ-IN12-52	00.03(9)
IN4-IN12-52	1//./1(9)
INZ-IN12-54	177.91(9)
IN4-IN12-S4	90.41(8)
52-N12-54	89.66(3)
S2-O2-Fe1	126.80(13)

Tabelle A.33. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes **34**.





Empirische Formel	$C_{52}H_{74}Cl_4F_4Fe_3N_4Ni_2$
Summenformel	$C_{26}H_{37}Cl_2F_2Fe_1 \cdot 50 N_2NiOS_2$
Z	4
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	709.08
Habitus	braune Stäbchen
Kristallgröße / mm ⁻³	0.49 imes 0.13 imes 0.06
Volumen / Å ³	3019.25(6)
Berechn. Dichte ∕ g·cm ⁻³	1.560
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2/c
a / Å	14.9826(2)
<i>b</i> / Å	10.73600(10)
<i>c</i> / Å	18.7952(2)
α / °	90
β/°	92.9530(10)
γ / °	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	9.696
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ-Bereich / ° (Vollständigkeit)	2.95 - 67.48 (99.9%)
Index-Bereich	-17 \leftarrow h \leftarrow 17, -8 \leftarrow k \leftarrow 12, -17 \leftarrow l \leftarrow 22
Anz. gem., unabh. Reflexe	11011, 5432
R _{int}	0.0233
Anz. Daten / restraints / Parameter	5432 / 0 / 343
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0853
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0889
GooF, S	0.977
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	0.409, -0.616

Tabelle A.34. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung des [NiFe]-Komplexes 35.

Ka	tion	Anio	ı
Ni1-N1	1.954(2)	Fe2-Cl1	2.3142(8)
Ni1-N2	1.960(2)	Fe2-Cl1'	2.3142(8)
Ni1-S1	2.1341(7)	Fe2-Cl2	2.3122(7)
Ni1-S2	2.1418(7)	Fe2-Cl2'	2.3122(7)
Fe1-C1	1.755(3)		
Fe1-S1	2.2946(6)		
Fe1-S2	2.3071(7)		
O1-C1	1.150(4)		
N1-Ni1-N2	92.86(9)	Cl2-Fe2-Cl1	122.24(3)
N1-Ni1-S1	91.57(7)	Cl1-Fe2-Cl1'	102.64(4)
N2-Ni1-S1	175.50(7)	Cl2-Fe2-Cl1'	102.34(2)
N1-Ni1-S2	175.12(7)	Cl2-Fe2-Cl2'	106.58(4)
N2-Ni1-S2	91.88(6)	Cl2'-Fe2-Cl1	102.34(2)
S1-Ni1-S2	83.68(3)	Cl2'-Fe2-Cl1'	122.24(3)
C1-Fe1-S1	101.02(9)		
C1-Fe1-S2	101.54(10)		
S1-Fe1-S2	76.61(2)		
Ni1-S1-Fe1	89.72(2)		
O1-C1-Fe1	173.0(3)		
Ni1-S2-Fe1	89.20(2)		
CI1	-		

Tabelle A.35. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur des [NiFe]-Komplexesvalente Atome (') wurden über die Symmetrie-Transformation -x+1, y, -z+1/2 dargestellt.



Empirische Formel	$C_{30}H_{56}Cl_4Fel_2N_4Ni_2O_2S_4$
Summenformel	$C_{30}H_{56}Cl_4Fel_2N_4Ni_2O_2S_4$
Z	4
Molmasse / g·mol ^{−1}	1201.86
Habitus	rote Blöcke
Kristallgröße / mm ⁻³	0.16 imes 0.13 imes 0.05
Volumen / Å ³	4387.67(14)
Berechn. Dichte / $g \cdot cm^{-3}$	1.826
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, I2/a
a / Å	13.5257(3)
<i>b</i> / Å	21.8423(3)
c / Å	15.4540(3)
α / $^{\circ}$	90
β / $^{\circ}$	106.049(2)
$\gamma / ^{\circ}$	90
Т / К	150(2)
λ / Å	1.54184
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	18.944
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (<i>multi scan</i>)
Verfeinerungsmethode	Methode d. kleinsten Quadrate gg. F^2
Θ -Bereich / $^{\circ}$ (Vollständigkeit)	3.60 - 67.49 (99.8%)
Index-Bereich	-13 \leftarrow h \leftarrow 16, -26 \leftarrow k \leftarrow 17, -18 \leftarrow l \leftarrow 18
Anz. gem., unabh. Reflexe	13977, 3953
R _{int}	0.0304
Anz. Daten / restraints / Parameter	3953 / 0 / 239
R-Werte ($F^2 > 2\sigma F^2$)	R1 = 0.1105, wR2 = 0.3974
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1128, wR2 = 0.4025
GooF, S	1.985
Restelektronendichte / e^- / $Å^{-3}$	4.042, -7.076

Tabelle A.36. Angaben zu Kristalldaten und Verfeinerung des dreikernigen [NiFeNi]-Komplexes 36.

Ni1-N1	1.963(9)
Ni1-N2	1.990(10)
Ni1-S2	2.136(3)
Ni1-S1	2.154(3)
Fe1-O1	2.056(8)
Fe1-O1'	2.056(8)
Fe1-S2	2.504(2)
Fe1-S2'	2.504(2)
I1-Fe1	2.605(2)
S1-O1	1.566(7)
N1-Ni1-N2	91.1(4)
N1-Ni1-S2	174.8(2)
N2-Ni1-S2	91.7(3)
N1-Ni1-S1	89.6(3)
N2-Ni1-S1	176.0(3)
S2-Ni1-S1	87.96(10)
O1-Fe1-O1'	142.8(4)
O1-Fe1-S2'	83.48(19)
O1'-Fe1-S2'	82.1(2)
O1-Fe1-S2	82.1(2)
O1'-Fe1-S2	83.48(19)
S2'-Fe1-S2	133.70(13)
O1-Fe1-I1	108.6(2)
O1'-Fe1-I1	108.6(2)
S2'-Fe1-I1	113.15(7)
S2-Fe1-I1	113.15(7)
S1-O1-Fe1	125.9(4)
Ni1-S2-Fe1	104.12(10)

Tabelle A.37. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Kristallstruktur des [NiFe]-Komplexes
 35. Äquivalente Atome (') wurden über die Symmetrie-Transformation -x+3/2, y, -z dargestellt.





A.3 Elektrochemische Daten

A.3.1 Elektrochemische Daten zu Teil I

CV des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes 7



Abbildung A.136. Cyclovoltammogramm des Silylen-Pyridin-Nickelkomplexes **7** (3mM in THF/ 0.3M [*n*BuN₄][PF₆], Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Arbeitselektrode: Glaskohle (Ø= 3mm); Gegenelektrode: Pt-Draht; Pseudo-Ag/Ag⁺-Referenzelektrode; Cp₂Fe⁹⁺¹ als interner Standard).

A.3.2 Elektrochemische Daten zu Teil II





Abbildung A.137. Cyclovoltammogramm von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] **14** (links). Rechts ist eine separate Messung abgebildet, aus der hervorgeht, dass die irrevesible Oxidation bei $E_a = 0.2$ V zu oxidativ-generierten Spezies führt, die bei $E_c = -1.1$ und -1.9 V zu beobachten sind (jeweils c(**14**)=3mM in THF/ 0.3M [*n*BuN₄][PF₆], Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Arbeitselektrode: Glaskohle (Ø= 3mm); Gegenelektrode: Pt-Draht; Pseudo-Ag/Ag⁺-Referenzelektrode; Cp₂Fe^{9/+1} als interner Standard).



Abbildung A.138. Cyclovoltammogramm von [Ni(pda-bme)Fe^{Dipp}Nacnac] **14** (3mM in THF/ 0.3M [nBuN₄][PF₆]): (Quasi-)Reversibler Redoxprozess bei $E_{1/2}$ = -1.3 V, aufgenommen mit Vorschubgeschwindigkeiten von ν =100 - 800 mV s⁻¹.

$\nu / mV \cdot s^{-1}$	E_c / mV vs Cp ₂ Fe ^{$0/+1$}	E_a / mV vs Cp ₂ Fe ^{0/+1}	ΔE / mV	$E_{1/2}$ / mV	i _c / μA	i _a / μA	i _a /i _c
50	-1411	-1201	210	-1306	14	14	1.00
100	-1418	-1192	226	-1305	19	19	1.00
200	-1430	-1186	244	-1308	23	26	1.13
400	-1442	-1172	270	-1307	30	35	1.17
800	-1450	-1155	295	-1302	39	48	1.23

Tabelle A.38. Elektrochemische Daten zum (quasi-)reversiblen Elektronentransferprozess von [Ni(pdabme)Fe^{Dipp}Nacnac] **14** bei $E_{1/2}$ 0.52 V vs Cp₂Fe^{θ_{+1}}.



Abbildung A.139. Abgebildet ist die lineare Abhängigkeit des anodischen Stroms von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit ν , die einen diffusionsabhängigen Prozess für das Redoxereignis bei $E_{1/2} = -1.3$ V anzeigt. Die Kurvenanpassung (rot) wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung der Funktion y = a + bx berechnet.



 $\lambda/$ nm **Abbildung A.140.** Veränderungen in den UV-vis-NIR-Spektren, die während des SEC-Experiments von 14 (c = 1mM) in THF (0.3 M [nBuN₄][PF₆]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $\nu = 10$ mV s⁻¹ für den quasi-reversiblen Redoxvorgang bei $E_{1/2} = -1.3$ V aufgenommen wurden.



Abbildung A.141. Veränderungen in den UV-vis-NIR-Spektren, die während des SEC-Experiments von **14** (c = 1 mM) in THF (0.3 M [nBuN₄][PF₆]) mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $\nu = 10$ mV s⁻¹ für den quasi-reversiblen Redoxvorgang bei $E_{1/2} = -1.3$ V aufgenommen wurden. Vergleich der UV-vis-NIR-Spektren von **14** vor (rot, "Beginn"), während (schwarz, **14**⁺) und nach (blau, "Re-reduziert") dem SEC Experiment. Der Vergleich zeigt qualitativ die selben Spektren für die Spezies zu Beginn und am Ende des SEC-Experimentes, was auf einen vollständig reversiblen Prozess hindeutet.

A.3.3 Elektrochemische Daten zu Teil III

CV der Komplexe 19 und 21



Abbildung A.142. Cyclovoltammogramme des *S*-oxygenierte [NiFe]-Komplex **21** (schwarz) sowie des nicht -*S*-oxygenierten [NiFe]-Komplex **19** (rot). Neben irreversiblen, höchstwahrscheinlich S-zentrierten oxidativen Prozessen wird die reversible Reduktion des Ni-Zentrums im nicht-*S*oxygenierten [NiFe]-Komplex **19** bei $E_{1/2}(Ni^{+ll/+1}) = -2.52$ V und im *S*-oxygenierten [NiFe]-Komplex **21** bei $E_{1/2}(Ni^{+ll/+1}) = -2.49$ V beobachtet. Jeweils 3mM in Acetonitril/ 0.3M [*n*BuN₄][PF₆], Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Arbeitselektrode: Glaskohle (Ø= 3mm); Gegenelektrode: Pt-Draht; Pseudo-Ag/Ag⁺-Referenzelektrode; Cp₂Fe^{9/+1} als interner Standard.

CV von [Ni(bmmp-daco)FeCpCO][BF₄] (27)



Abbildung A.143. Cyclovoltammogramm [NiFe]-Komplex **27** (c = 3mM in Acetonitril/ 0.1M [*n*BuN₄][PF₆], Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; Arbeitselektrode: Glaskohle (Ø= 3mm); Gegenelektrode: Pt-Draht; Pseudo-Ag/Ag⁺-Referenzelektrode; Cp₂Fe^{9/+1} als interner Standard).



Abbildung A.144. Links: (Quasi-)reversibler Elektronentransferprozess von **27** bei $E_{1/2}$ 0.52 V vs $\text{Cp}_2\text{Fe}^{9/+1}$, aufgenommen mit Vorschubgeschwindigkeiten $\nu = 50 - 800 \,\mathrm{mV} \,\mathrm{s}^{-1}$. Rechts: Lineare Abhängigkeit des anodischen Stroms von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit ν , die einen diffusionsabhängigen Prozess für das Redoxereignis bei $E_{1/2} = 0.52$ V anzeigt. Die Kurvenanpassung (rot) wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung der Funktion y = a + bx berechnet.

$\nu \ / \ mV \cdot s^{-1}$	E_c / mV (vs Cp ₂ Fe ^{0/+1})	E_a / mV (vs Cp ₂ Fe ^{0/+1})	ΔE / mV	$E_{1/2}$ / mV	i _c / μA	i _a / μA
50	450	519	69	485	9	11
100	451	522	71	487	11	16
200	456	529	73	493	14	22
400	456	538	82	497	18	29
800	457	543	86	500	24	41

Tabelle A.39. Elektrochemische Daten zum (quasi-)reversiblen Elektronentransferprozess von **27** bei $E_{1/2}$ 0.52 V vs Cp₂Fe^{φ_{+1}}.

Tabelle A.40. Experiment zur elektrokatalytischen Reduktion von Protonen mit **27** in Gegenwart von 1-128 Äquivalenten Triflouromethansulfonsäure (TFA).

Äqu. TFA	$\nu \ / \ mV \cdot s^{-1}$	E_c / mV (vs Cp ₂ Fe ^{0/+1})	i_c / $\mu { m A}$	$i_c/(\nu^{1/2})$
1	100	-1737	8	0.8
2	100	-1746	7	0.7
4	100	-1669	10	1.0
8	100	-1686	31	3.1
16	100	-1714	60	6.0
32	100	-1717	68	6.8
64	100	-1781	169	16.9
128	100	-1820	211	21.1

A.4 DFT-Berechnungen

A.4.1 DFT-Berechnungen zu Teil II

Die DFT-Berechnungen wurden von Dr. Peter Hrobárik, Comenius Universität Bratislava/Slowakei bzw. von Veronika Hrobárikova, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Martin Kaupp, Technische Universität Berlin ausgeführt.

Alle Strukturen wurden mittels uneingeschränkter (generalisierter) Kohn-Sham-Berechnungen mit dem Programm Turbomole^[487] optimiert. Es wurde das Hybridfunktional PBE0^[488-490] verwendet, das um die Grimme-D3-Dispersionskorrekturen mit Becke-Johnson-Dämpfung erweitert wurde (PBE0/D3(BJ).^[491,492] Für Ni, Fe und alle Atome der Liganden (C, H, N, S) wurden Standard-Turbomole, alle Elektronen umfassende, def2-TZVP Basissätze verwendet.^[493] Wo zutreffend, wurde die Kristallstruktur als Ausgangspunkt der Strukturoptimierung gewählt. Anschließende single-point-Berechnungen der Orbitalabschirmung und Hyperfeinkopplungen wurden mit dem Programm Gaussian09^[494] durchgeführt, wobei das PBE0-Hybridfunktional^[488-490] und benutzerdefinierte (15s11p6d)/[9s7p4d] Basissätze für Ni und Fe (im Folgenden als EPR-bas bezeichnet)^[495] sowie Huzinaga-Kutzelnigg-Typ IGLO-III Basissätze^[496] für die Ligandatome (C, H, N, S) verwendet wurden. Lösungsmitteleffekte auf diese Eigenschaften wurden mit einem Integralgleichungsformalismus des polarisierbaren Kontinuummodells (polarizable continuum model (IEF-PCM))^[497] simuliert, wobei Benzol als Lösungsmittel gewählt wurde. Elektronische g-Tensoren wurden unter Verwendung der selben Funktionale und Basissätze mit dem Programm Orca berechnet.^[498,499] Paramagnetische Kernabschirmungen wurde mit einem selbstgeschriebenen Programm^[500] evaluiert, das alle nötigen Terme, die für die Berechnung offenschaliger Systeme notwendig sind, zusammenführt (Effekte der Nullfeldaufspaltung wurden hierbei vernachlässigt).^[386] Die Hyperfeinverschiebungen wurden für eine Temperatur von T = 293 K berechnet und unter Verwendung einer Spinprojektions-Technik* skaliert.^[501,502] Die berechneten ¹H-Abschirmungen wurden in chemischen Verschiebungen (δ , in ppm) umgewandelt, wobei als Bezugspunkt die Abschirmung in Tetramethylsilan (TMS, $\sigma(1H) = 31.4$ ppm) diente, die unter Verwendung der gleichen Funktionale und Basissätze berechnet wurde. Die berechneten NMR-Verschiebungen der Wasserstoffatome wurden für äquivalente Kerne gemittelt (ggf. unter Beachtung freier Rotation von Alkyl-/Arylgruppen).

⁵⁷Fe-Mößbauer-Parameter (d.h. Kern-Quadrupolkopplungs-Tensoren (*nuclear quadrupole coupling tensors*, NQC) sowie Isomerieverschiebungen) wurden mit einem großen, nicht-kontrahierten def2-QZVPP-Basissatz für Fe in Verbindung mit einem def2-TZVP-Basissatz für Ni und S sowie def2-SVP-Basissätzen für alle anderen Ligandatome unter Verwendung des Programms Orca berechnet.^[498,499] Die NQCs wurden dabei direkt als Erwartungswerte berechnet. Dahingegen wurde eine üblicherweise genutzte Kalibrierung zur Umwandlung von berechneten Gesamtelektronendichten am Kern in Isomerieverschiebungen verwendet. Für die Kalibrierung wurde eine Reihe von 15 Molekülen (nach Neese et al.^[452]) und die gleichen Funktionale und Basissätze wie für die Reihe der [Ni(μ-S₂)Fe]^q-Komplexe (PBE0/D3(BJ)/def2-TZVP) verwendet. Anschließend wurden mit dem Programm Orca *single-point*-EPR-Berechnungen durchgeführt.

^{*}Stenggenommen, erfordert dies für alle Kerne von Ligandatomen in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen die Beachtung der Austauschkopplung für die Berechnung der pNMR-Daten. Eine solche Methode gibt es bisher nicht, wird jedoch momentan entwickelt. pNMR-Verschiebungen von Ligandkernen an *high-spin* Metallzentren können jedoch näherungsweise mit einer Spinprojektions-Technik berechnet werden.

Anregungsenergien und Oszillatorstärken wurden mit zeitabhängigen DFT-(TD-DFT)-Berechnungen mit dem Programm Gaussian^[494] unter Verwendung des B3LYP-Funktionals^[503–505] und des def2-TZVP-Basissatzes^[493] für alle Atome durchgeführt. Lösungsmitteleffekte wurden mit dem IEF-PCM Solvatationsmodell simuliert.^[497]

Ladungen, Spindichten und Wiberg-Bindungsindices WBI^[411] wurden unter Verwendung des PBE0-Funktionals^[488–490] und des def2-TZVP-Basissatzes^[493] mittels Natürlicher Besetzungsanalyse (*natural population analysis*, NPA)^[408,506] berechnet. Hierbei wurden die NBO-Subroutinen des Programms Gaussian verwendet.^[457,506–508] Die Kohn-Sham-Wellen-funktionen wurde auch mit dem DGrid-Programm anhand der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[409,410,412] analysiert. Molekülorbitale, Spindichten und das Ergebnis der ELF-Analysen wurden mit den Programmen Molekel^[509], VMD^[510] bzw. ParaView^[511] visualisiert.

		Ta ter	belle A.41. XRD-Mole ר	Relative En külstrukture	lergien ∆E in der [Ni(j	: (in kJ·mo _J -S ₂)Fe] ^q -	Nomplexe	usgewählt 14 - 17 in	te atomare verschied	e Abstände enen Spinz	(in pm) del zuständen ^a	r optimier-		
	Gesamt- Spin	ΔE_{PBE}	ΔE_{PBE0}	Fe…Ni	S…S	Ni-S1	Ni-S2	Fe-S1	Fe-S2	Ni-N3	Ni-N4	Fe-N1	Fe-N2	Fe-X ^b
14	1/2	31.5	88.0	251.9	388.1	223.6	226.1	237.2	240.5	207.7	210.3	200.0	201.9	
	3/2	0.0	2.4	259.3	386.6	226.6	229.2	239.2	238.2	209.0	213.3	202.7	202.5	
	5/2	6.3	0.0	256.6	390.9	226.9	228.9	240.5	240.2	211.1	213.7	203.1	202.9	
	7/2	183.7	196.9	260.1	388.7	222.7	224.8	246.9	244.1	207.1	209.4	193.9	193.0	
XRD				258.3	380.3	223.0	225.4	236.8	236.9	207.4	212.3	201.9	202.1	
14^{+}	0		149.5	283.8	277.1	216.5	215.5	221.7	233.6	198.9	199.0	191.1	187.8	
	1		27.7	311.4	277.7	215.0	215.4	235.8	235.0	198.6	199.2	192.7	192.9	
	2		0.0	309.1	287.2	218.5	215.5	249.3	248.7	199.7	199.5	201.4	203.9	
	3		57.6	314.4	310.8	232.2	223.8	249.8	252.0	211.7	208.0	201.6	204.2	
15	0		154.9	299.8	277.5	215.6	215.6	239.4	239.3	200.2	200.1	196.3	196.3	263.6
	1		64.6	299.3	279.5	216.6	216.6	239.9	240.1	200.4	200.4	196.3	196.5	295.2
	7		0.0	298.3	286.7	217.9	216.7	251.8	263.2	200.7	201.1	210.5	207.9	273.3
	3		14.3	318.8	331.1	240.3	223.3	235.8	378.2	218.5	215.4	202.6	200.7	272.1
XRD				306.2	285.7	217.9	215.6	246.1	272.1	199.8	199.6	208.1	210.3	270.1
16	0		116.4	290.2	283.7	218.7	218.3	245.6	245.7	202.0	201.9	200.8	200.7	240.6
	1		76.3	292.8	281.6	218.2	218.1	244.0	244.0	201.4	201.4	196.0	196.2	254.3
	7		0.0	292.1	287.2	218.7	217.1	253.1	268.8	201.1	201.5	211.2	208.2	235.1
	ю		2.2	308.9	332.5	240.5	223.7	237.0	380.3	218.0	215.5	202.8	200.9	238.6
XRD				316.0	286.5	218.1	215.4	242.7	313.4	199.7	200.1	205.6	208.3	231.7
17	1/2	24.7	87.6	251.7	385.4	226.8	223.5	238.2	237.5	213.1	209.2	199.8	196.2	
	3/2	0.0	0.0	261.6	385.2	229.6	227.1	237.9	239.2	214.9	209.4	201.2	201.6	
	5/2	7.7	0.3	257.5	389.5	229.7	227.1	239.3	240.5	215.8	210.8	201.3	201.9	
	7/2	188.3	205.3	261.2	387.0	225.2	225.2	241.8	243.0	209.4	211.5	191.9	193.3	
XRD				262.4	375.9	225.1	223.6	234.3	234.5	212.2	210.4	202.0	203.0	
^a PBE reinen	0-D3(BJ)/def2 DFT-Funktior	2-TZVP Er(nal (kein H	gebnisse <i>in</i> Iybridfunktio	<i>vacuo</i> (s. A inal!) PBE-D	usführung)3(BJ) unc	ten zu Det 1 dem def2	tails der Dł 2-TZVP-Ba	FT-Berech ìsissatz fü	nnungen o ir optimier	ben). ΔE_{PI} te Geometi	$_{3E}$ entspricl rien, die mi	ht den rela it PBE0-D3	tiven Energ	jien die mit dem TZVP berechnet
wurde	n. ^v X = I (15)	bzw. Cl (1	6).											

299

NPA-Ladungen (Anz d unconstanten Flaktronen) Oxidationszustände und Spinkonfiguration
עזובי מי מוופרףממוניו בזכאווסווניו
S Ni S1 S2 Fe L ^{Fe} Ni S1 S2 Fe L ^{Fe} L ^{Ni} Ni I
14 $1/2$ 0.93 -0.41 -0.43 0.84 -0.86 -1.29 -0.11 -0.09 2.54 0.04 -0.09 Ni(II) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\downarrow\downarrow$ \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$ \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ <
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
15 0 0.75 -0.17 -0.17 0.60 -0.57 0.00 0.00 0.00 0.00 Ni(II) ↑↓
16 0 0.85 -0.24 -0.24 0.93 -0.86 -0.03 0.04 -0.01 0.02 -0.02 0.00 Ni(II) ↑↓<
17 $1/2$ 0.89 -0.42 0.87 -0.80 -1.22 -0.10 -0.08 2.44 0.04 -0.08 $Ni(II)$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\downarrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ <
^{<i>a</i>} PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Ergebnisse <i>in vacuo</i> (s. Ausführungen zu Details der DFT-Berechnungen oben). ^{<i>b</i>} Die enegetisch am meisten bevorzugte Konfigu- ration (wie sie auch durch Evans-Suszeptibilitätsmessungen ermittelt wurden) ist ieweils fett gedruckt (<i>vgl.</i> auch die relativen Energien in Tabelle A.41. ^c Der

Tabelle A.42. NPA-Ladungen und -Spindichten für die aufgeführten Atome und Fragmente der [Ni(μ-S₂)Fe]^q-Komplexe 14 - 17 in verschiedenen Spinzuständen^a.

	Gesamt- Spin	Ni…Fe	S1…S2	Ni-S1	Ni-S2	Fe-S1	Fe-S2
14	3/2	0.209	0.037	0.317	0.282	0.352	0.367
	5/2	0.202	0.035	0.292	0.263	0.309	0.316
14 ⁺	1	0.088	0.171	0.494	0.496	0.419	0.414
	2	0.061	0.138	0.480	0.496	0.260	0.249
15	2	0.072	0.148	0.469	0.493	0.255	0.213
	3	0.074	0.027	0.217	0.454	0.357	0.040
16	2	0.078	0.178	0.479	0.480	0.394	0.395
	3	0.071	0.147	0.476	0.503	0.247	0.205
17	3/2	0.204	0.035	0.272	0.314	0.368	0.348
	5/2	0.190	0.032	0.249	0.294	0.320	0.305

Tabelle A.43. Wiberg-Bindungsindices für ausgewählte Atompaare der $[Ni(\mu-S_2)Fe]^q$ -Komplexe **14-17**. Ergebnisse mit PBE/def2-TZVP im Vakuum (*s.* Ausführungen zu Details der DFT-Berechnungen oben).

In den Komplexen 14 und 17 ist für sowohl S = 3/2 als auch S = 5/2 eine schwache Ni…Fe-Bindung vorhanden; dies ist in allen anderen Komplexen nicht der Fall (*s.* auch Darstellung der ELF in Abbildung 6.9).

Paramagnetische ¹H-NMR-Verschiebungen



Abbildung A.145. Ligandgerüst ausgewählter [Ni(µ-S2)Fe]q-Komplex; farblich hervorgehoben sind diejenigen Protonen, für die pNMR-Verschiebungen berechnet wurden (vgl. Tabelle A.44).

R = H

Tabelle A.44. Berechnete und experimentelle paramagnetische ¹H-NMR-Verschiebungen (bei T = 293 K) für charakteristische Protonen in ausgewählten [Ni(µ-S2)Fe]q-Komplexen. Ergebnisse mit PBE0/EPRbas/IGLO-III/PCM(Benzol); s. Ausführungen zu Details der DFT-Berechnungen oben.

	14 $(S = 3/2)$			$14^+ (S = 2)$			17 $(S = 3/2)$	
	δ ber./	δ expt./	-	δ ber./	δ expt./		δ ber./	δ expt./
	ppm	ppm		ppm	ppm		ppm	ppm
Η	406	432	Η	439	420	CH ₃	-86	-79
Η	-72	-63	Η	-88	-92	Η	-67	-55
CH_2	181	171	CH_2	239	200 (197)	CH_2	175	165
CH_2	127	149	CH_2	177	125 (114)	CH_2	119	145



Abbildung A.146. Spindichte-Verteilungen (PBE0/def2-TZVP data) in den $[Ni(\mu-S_2)Fe]^q$ -Komplexen **17** (oben), **14** (mitte), jeweils mit ungepaarten Elektronen auf beiden Metallzentren, und **14**⁺ (Fe-zentriertes Radikal). Positive Spindichte ist rot dargestellt, negative Spindichte blau. Links: Isooberflächendarstellung mit +/-0.005 au; rechts: Schnittflächen-Darstellung mit Isooberflächen +/-0.0001 au (die gewählte Schittfläche verläuft durch das Fe-Atom und die NCCCN-Ebene des β -Diketiminatoliganden).

Tabelle A.45. TD-DFT-Anregungsenergien, E_n , Oszillatorstärken f_{osc} (nur diejenigen mit $\lambda_{max} > 560$ nm und $f_{osc} \ge 0.0005$ sind aufgeführt) und die entsprechenden dominanten MO-Übergänge für **14**. TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP/PCM(THF) Ergebnisse, *s.* Ausführungen zu Details der TD-DFT-Berechnungen oben. Zu beachten ist, dass für **14**⁺ im NIR-Bereich keine Absorption festzustellen ist (alle Anregungen in diesem Bereich mit $f_{osc} \le 0.0001$); *s.* simulierte vis-NIR-Spektren für **14** und **14**⁺ unten. Die entsprechenden MO der Übergänge sind in Grafik Abbildung A.148 dargestellt.

п	E_n / eV	$\lambda_{max,n}$ / nm	f_{osc}	Dominar	nte MO-Übergänge und ihre Beiträge
4	0.7954	1558	0.0005	0.409	197B ightarrow 201B
				0.441	$198\mathrm{B} ightarrow 201\mathrm{B}$
7	1.2794	969	0.0012	0.556	197B ightarrow 203B
				0.439	196B ightarrow 203B
9	1.7581	705	0.0026	0.926	199B ightarrow 200B
11	2.1869	567	0.0205	0.608	199B ightarrow 203B
				-0.593	199B ightarrow 201B



Abbildung A.147. Berechnete Absorptionsspektren (TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP/PCM(THF) Ergebnisse) der [Ni(μ -S₂)Fe]^q-Komplexe **14** (rot) und **14**⁺ (schwarz). Die Spektren wurden mit einer Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite (*full width at half-maximum* (fwhm)) von 0.10 eV konvuliert.



Abbildung A.148. Grenzorbitale von **14**, die an vis-NIR-Übergängen beteiligt sind (B3LYP/def2-TZVP/PCM(THF) Ergebnisse; *s.* Tabelle A.45). Zu beachten gilt, dass die "optisch aktiven" MO vorrangig auf dem Ni-Zentrum (links innerhalb einer Molekülstruktur) und benachbarten S-Atomen lokalisiert sind, besitzen die virtuellen MOs starken Fe(3*d*)-Charakter.

		ber.	mit DFT	Experiment	
Komplex Gesamtspin		δ / mm \cdot s $^{-1}$	ΔE_Q / mm \cdot s $^{-1}$	δ / mm·s ⁻¹	ΔE_Q / mm \cdot s ⁻¹
14	3/2	0.64	1.55		
	5/2	0.66	1.42	0.78	1.45
16	2	0.82	3.09	1.03	2.53
	3	0.68	2.04		

Tabelle A.46. Berechnete und experimentelle ⁵⁷Fe-Mößbauer-Paramter für **14** und **16**. Ergebnisse der DFT-Berechnungen unter Verwendung des PBE0-Funktionals und dem def2-QZVPP-Basissatz für Fe, dem def2-TZVPP-Basissatz für Ni und S sowie dem def2-SVP-Basissatz für die anderen Ligandatome (*s.* Details der Berechnungen oben).

Tabelle A.47. Relative Energien ΔE (in kJ·mol⁻¹) und ausgewählte atomare Abstände (in pm) des hypothetischen [Ni(μ -SeR)₂Fe]-Komplex (Se-Analogon von **14**) in verschiedenen Spin-Zuständen. PBE0-D3(BJ)/def2-TZVP Ergebnisse *in vacuo* (*s.* Details der Berechnungen oben).

Gesamtspin	$\Delta \mathbf{E}$	Fe…Ni	Se…Se	Ni-Se1	Ni-Se2	Fe-Se1	Fe-Se2
1/2	86.2	253.7	417.7	237.2	238.2	251.2	251.9
3/2	1.0	264.0	415.6	240.1	241.9	251.8	251.6
5/2	0.0	260.7	418.4	239.9	241.7	252.7	252.6
7/2	192.2	267.1	416.0	236.9	237.6	258.1	258.2

Atomart	Y-Koordinatan	V-Koordinaten	$(3 = 3/2) \parallel \mathbf{A}$. 7-Koordinaten
Ni	1 78282	0.18725	0.42452
C INI	1.70502	-0.16723	-0.43435
S	0.10420	1.00043	1.07019
Э Ба	0.19470	-1.70363	-1.07210
ге	-0.67597	0.11385	0.23220
IN N	-2.25383	1.18155	-0.4/1/9
N	-1.79791	-0.64126	1.74468
N	3.13858	-1.74647	0.00138
N	2.95047	1.01185	-1.76454
C	2.11743	0.89357	-2.97665
C	2.43701	1.83318	-4.12739
С	1.58724	2.77315	-0.68397
С	2.94225	2.37212	-1.21979
C	4.31625	0.54217	-1.99714
С	4.47178	-0.97061	-1.97604
С	4.47281	-1.57809	-0.58169
С	1.04478	-3.05848	-0.19865
С	2.52911	-2.99287	-0.47140
С	3.17845	-1.66880	1.47318
С	4.00297	-2.72254	2.19233
С	-3.44206	1.21636	0.08416
С	-3.86178	0.48697	1.19268
С	-3.07128	-0.38551	1.93443
С	-1.94980	2.10824	-1.49239
С	-1.72562	1.62721	-2.79577
С	-1.30543	2.52161	-3.77066
С	-1.13451	3.86607	-3.48043
С	-1.40170	4.33201	-2.20664
С	-1.80793	3.47310	-1.18993
С	-1.19185	-1.67635	2.48831
С	-0.18958	-1.34196	3.41773
С	0.48799	-2.36798	4.06166
С	0.17628	-3.69556	3.81419
С	-0.83899	-4.00799	2.92988
С	-1.54069	-3.01651	2.25090
С	-2.04480	0.18960	-3.13011
С	-3.54431	0.04594	-3.39003
С	-2.11381	4.03109	0.18330
С	-0.99473	4.89657	0.74967
С	0.05620	0.10617	3.76784
С	1.46251	0.40192	4.26121
С	-2.66756	-3.40428	1.31803
С	-3.86409	-3.90881	2.12176
С	-3.42528	4.81389	0.15212
Ċ	-1.24816	-0.37682	-4.29377
Ċ	-2.25834	-4.43211	0.26984
-			

Tabelle A.48. Karthesische Koordinaten von **14** (S = 3/2) in Å.

Weiter auf der nächsten Seite.

A tomart	X-Koordinaten	V-Koordinaten	7-Koordinaten
	_0.97830	0.56767	1 70370
с н	0.97050	0.30707	-1 46010
11 11	1 65562	2.77975	0 20581
11 U	2 28402	3.79095	1 06715
11 U	3.20402	2 28070	-1.90713
п	3.03490	2.30979	-0.39200
11 U	4.94001	0.90327	-1.20045
11 U	4.70001	0.93070	-2.94443
11 U	5.70706	-1.44303	-2.39747
11 U	4 00850	-1.20904	-2.44042
	4.99009	-2.34301	-0.00105
П	5.04565 2.02970	-0.92500	0.08301
п	3.03079 3.60100	-3.00203	-0.03121
П	2.00100	-3.04040	-1.33173
п	0.62055	-3.02944	0.007.02
П	0.00470	-4.00816	-0.57984
П	1.07844	1.04021	-2.0/011
п	2.10007	-0.14511	-3.30498
П	2.218/7	2.87342	-3.88041
H II	1.80480	1.56699	-4.97669
П	3.47343 2.14994	1.70000	-4.43930
П	2.14004	-1./0381	1.83360
П	3.34926	-0.0/010	1./1565
п	2.09702	-3.72730	2.06037
	5.96704	-2.30790	3.20200
11 U	3.04000 4.17800	-2.72003	0.26745
11 U	-4.17800	1.88500	-0.30743
11 U	2 56210	0.00070	2 75674
11 U	-3.30219	-0.91000 2 16/80	2.73074
11 H	-0.80671	2.10409	-4.77074
11 11	1 28214	5 38752	1 98946
и И	-1.20214	3 18003	0.86573
и И	-2.25001	5.10903	-0 51268
н Н	-3 67936	5 17872	-0.51200
н Н	-4.25426	4 20072	-0 20757
H	-0.08586	4 31174	0.20737
H	-1 29146	5 29223	1.72440
н	-0.76760	5 74992	0 10555
н Н	-0.70700	-0 41441	-7 74899
H	-1 51886	0.9197	-5 74443
H	-1 44877	-1 44602	-4 38687
H	-0 17425	-0 25972	-4 14086
H	-4 17896	0.23772	-2 53129
H	-3 80076	-0 99814	-3 58815
H	-3 84386	0.64273	-4 25671
11	0.04000	Weiter auf de	r nächsten Seite
		mener uur ue	i inclusion bene.

Tabelle A.48. Karthesische Koordinaten von **14** (S = 3/2) in Å (Fortsetzung).
Tabelle A.40	Tabelle A.46. Kalthesische Koordinaten von 14 ($3 = 3/2$) in A (Fortsetzung).			
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten	
Н	1.26524	-2.12654	4.77650	
Н	0.71659	-4.48518	4.32405	
Н	-1.09094	-5.04789	2.75327	
Н	-2.97637	-2.50931	0.77614	
Н	-1.49454	-4.02399	-0.39208	
Н	-3.12275	-4.69982	-0.34316	
Н	-1.87782	-5.35210	0.72084	
Н	-3.60725	-4.81930	2.67099	
Н	-4.70234	-4.13945	1.45931	
Н	-4.19993	-3.17001	2.85259	
Н	-0.10408	0.69629	2.86172	
Н	-1.99449	0.42608	4.42179	
Н	-0.84570	1.62850	5.02232	
Н	-0.87661	0.00131	5.72418	
Н	1.59125	1.48043	4.37180	
Н	2.21719	0.05298	3.55460	
Н	1.66070	-0.05360	5.23587	
			Tabelle zu Ende.	

Tabelle 4 48 Karthesische Koordinaten von **14** (S = 3/2) in Å (Fortsetzung)

Tabe	IIE A.49. Kartnesische	Koordinaten von 14	(S = 2) in A.
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Ni	-0.29410	-2.14157	0.09116
S	-1.73228	-1.08903	-1.17343
S	1.12554	-1.33847	-1.31731
Fe	-0.10591	0.78087	-0.89850
Ν	-1.07535	2.34469	-0.08066
Ν	1.28138	2.02074	-1.73331
Ν	1.22999	-3.02746	1.02884
Ν	-1.81341	-2.80678	1.20061
С	-2.33323	-3.99386	0.46603
С	-3.62897	-4.59520	0.97628
С	-3.20910	-1.24448	-0.13017
С	-2.80634	-1.70691	1.24014
С	2.68589	-1.70670	-0.48091
С	2.38394	-2.09764	0.93788
С	-1.49054	-3.13632	2.60015
С	-0.27483	-4.01424	2.79112
С	1.01752	-3.30465	2.46104
С	1.47860	-4.28063	0.26203
Ċ	2.70699	-5.08206	0.64911
Č	1.13427	3.32280	-1.82789
Ċ	0.09180	4.08002	-1.30313
Č	-0.89457	3.59723	-0.46091
Č	2.53814	1.48955	-2.13331
Č	2.62117	0.74056	-3.31623
Ċ	3.84429	0.17086	-3.64788
Č	4.95700	0.35035	-2.84481
Č	4.86315	1.10705	-1.69045
Ċ	3.65697	1.68528	-1.30652
Ċ	-2.14356	2.10236	0.82251
Č	-1.83803	1.77295	2.15175
C	-2.88212	1 48773	3.02376
C	-4.19889	1.54043	2.60044
C	-4.48589	1.90565	1.29683
Ċ	-3.47600	2,19471	0.38409
Ċ	1 42238	0.61150	-4.22421
Ċ	1 41761	-0.66037	-5.05757
Ċ	3.55284	2.44846	-0.00183
C	4.83444	3.17258	0.38580
C	-0.41317	1.79172	2.65501
C C	-0.23017	2.82888	3.75797
C	-3.84254	2.64395	-1.01509
C	-4 76073	1.66650	-1.74230
C	-4.47934	4.03242	-0.97238
C	0.04585	0.41441	3.11394
C	1.30117	1.84336	-5.12017
÷	2.0011/	Weiter auf de	r nächsten Seite.

Tabello A 40 Karthonische Koerdinaten von 14^+ (S = 2) in Å

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
C	3.10184	1.51991	1.12318
Н	-3.71629	-0.28679	-0.04929
Н	-3.88052	-1.94583	-0.62895
Н	-2.34078	-0.87586	1.76919
Н	-3.68368	-2.01426	1.82190
Н	-2.36549	-3.59447	3.07101
Н	-1.31918	-2.18832	3.11455
Н	-0.23463	-4.27928	3.85093
Н	-0.36735	-4.96499	2.26092
Н	1.02629	-2.33998	2.97324
Н	1.87082	-3.87204	2.84512
Н	3.25966	-2.54406	1.42324
Н	2.11066	-1.20713	1.50571
Н	3.18006	-2.50379	-1.03889
Н	3.33183	-0.82986	-0.51947
Н	-1.54691	-4.74954	0.48179
Н	-2.44238	-3.69697	-0.57737
Н	-3.88572	-5.44295	0.33883
Н	-4.46256	-3.89312	0.92862
Н	-3.55396	-4.97272	1.99688
Н	1.52859	-4.00094	-0.79034
Н	0.58767	-4.89997	0.36495
Н	2.76452	-5.95255	-0.00623
Н	2.67262	-5.45425	1.67405
Н	3.63264	-4.51973	0.51657
Н	1.92615	3.86856	-2.34498
Н	0.09968	5.14249	-1.50024
Н	-1.58291	4.33247	-0.04221
Н	3.93157	-0.41312	-4.55548
Н	5.90539	-0.09172	-3.12673
Н	5.74487	1.25311	-1.07886
Н	-2.66218	1.24600	4.05843
Н	-5.00336	1.32563	3.29400
Н	-5.52035	1.97715	0.98013
Н	-2.92349	2.71429	-1.59908
Н	-4.68604	4.38886	-1.98379
Н	-3.83214	4.76121	-0.48037
Н	-5.42401	4.01082	-0.42354
Н	-5.02395	2.06601	-2.72392
Н	-5.69401	1.50058	-1.19856
H	-4.28045	0.69956	-1.90244
H	0.22252	2.08645	1.81832
Ĥ	1.08712	0.44542	3.44496
Н	-0.03124	-0.30952	2.29412
Н	-0.55787	0.04993	3.95020
		Weiter auf de	er nächsten Seite.

Tabelle A.49. Karthesische Koordinaten von 14^+ (S = 2) in Å (Fortsetzung).

311

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Н	0.81572	2.87445	4.07142
Н	-0.83155	2.58897	4.63848
Н	-0.52583	3.82206	3.41515
Н	0.53325	0.58626	-3.58282
Н	0.41643	1.76865	-5.75679
Н	2.17790	1.93416	-5.76685
Н	1.21984	2.76068	-4.53472
Н	0.46744	-0.75150	-5.58768
Н	1.54558	-1.54772	-4.43410
Н	2.20591	-0.65439	-5.81484
Н	2.77838	3.20978	-0.11356
Н	2.95907	2.07609	2.05320
Н	3.85226	0.74525	1.30585
Н	2.15590	1.02775	0.87556
Н	4.65037	3.81736	1.24771
Н	5.20284	3.79633	-0.43075
Н	5.63153	2.47992	0.66710
			Tabelle zu Ende.

Tabelle A.49	9. Karthesische Koord	inaten von 14^+ ($S=2$) in Å (Fortsetzung).
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten

Atomart	Y-Koordinaton	V-Koordinaten von 15	$(3 = 2) \parallel A.$
NI	0.1E700	2 26100	
INI C		-2.20100	0.41244
5	-1.79192	-0.98016	-0.41244
5	0.03439	-1.40267	-1.48175
Fe	0.06128	0.69388	-0.09182
N	-1.10792	2.39193	0.33128
N	1.41737	1.94934	-1.04383
N	1.47113	-3.39019	0.56377
N	-1.33409	-2.93272	1.72975
C	-2.14320	-4.01882	1.12823
С	-3.25196	-4.59581	1.98929
С	-2.92711	-1.18476	0.98671
С	-2.17643	-1.78484	2.14002
С	2.50307	-2.06541	-1.25838
С	2.63584	-2.57191	0.14884
С	-0.60776	-3.37673	2.92894
С	0.50342	-4.37107	2.67441
С	1.69288	-3.75383	1.97199
С	1.30034	-4.57834	-0.30657
С	2.47820	-5.53161	-0.39258
С	1.52481	3.22893	-0.75157
С	0.62561	4.02048	-0.05358
С	-0.63474	3.61141	0.36940
С	2.46172	1.42261	-1.84348
С	2.16102	1.01997	-3.15724
С	3.17515	0.48677	-3.94000
С	4.46896	0.37285	-3.45523
С	4.75443	0.78347	-2.16809
С	3.76429	1.30077	-1.33437
С	-2.46815	2.23180	0.68860
С	-2.86968	2.27755	2.03271
С	-4.21846	2.08771	2.32624
С	-5.14497	1.84799	1.32932
С	-4.73418	1.80641	0.00605
С	-3.40369	2.00469	-0.33753
С	0.77209	1.22969	-3.71100
С	0.38672	0.24110	-4.79953
С	4.12920	1.71201	0.07534
С	4.98459	2.97710	0.07888
Ċ	-1.89091	2.55307	3.15051
Ċ	-2.03305	3.98640	3.65853
Ċ	-2.96932	2.05384	-1.78301
Ċ	-3.77453	1.14763	-2.70043
Č	-2.99317	3.49492	-2.28998
Č	-2.03178	1.57405	4.30973
C C	0.60535	2,66702	-4 19990
	0.00000		

Tabelle A.50. Karthesische Koordinaten von **15** (S = 2) in Å.

Weiter auf der nächsten Seite.

Δtomart	X-Koordinaton	Y-Koordinator	7-Koordinaton
	<u>A-ROOTUINAten</u>	0 40002	0.92276
с u	4.0400U 2 22610	0.00000	0.000/0
п	-3.33010	-0.21037	0.65760
	-3.73913	-1.01104	0.03700
П	-1.40012	-1.03965	2.34200
П	-2.85/02	-2.08943	2.94517
П	-1.32099	-3./8255	3.65545
П	-0.1/0/4	-2.4//14	3.36863
П	0.85495	-4./129/	3.65193
H	0.14361	-5.26967	2.16557
H	1.95197	-2.82494	2.48638
H	2.56086	-4.41905	2.04221
H	3.56153	-3.14556	0.28901
H	2.65573	-1.72221	0.83248
H	2.67343	-2.84693	-2.00320
H	3.22786	-1.27147	-1.44208
H	-1.45609	-4.81466	0.84004
H	-2.55425	-3.62545	0.19782
H	-3.76438	-5.37210	1.41816
H	-3.99740	-3.84704	2.26062
H	-2.87949	-5.05767	2.90500
H	1.04407	-4.20351	-1.29808
H	0.42143	-5.11830	0.04750
H	2.21218	-6.34902	-1.06536
H	2.73679	-5.97469	0.57077
H	3.36933	-5.05245	-0.80031
H	2.40857	3.74094	-1.13722
H	0.87666	5.06514	0.06554
H	-1.30470	4.39559	0.72981
H	2.95522	0.16427	-4.95036
Н	5.25171	-0.03635	-4.08387
Н	5.76718	0.69291	-1.79093
Н	-4.54468	2.12576	3.35952
Н	-6.18870	1.69604	1.58015
Н	-5.46463	1.62417	-0.77297
Н	-1.92962	1.71606	-1.81484
Η	-2.65349	3.54249	-3.32798
Η	-2.34235	4.13623	-1.69330
Η	-4.00724	3.90258	-2.24367
Η	-3.32762	1.14289	-3.69756
Η	-4.80663	1.49142	-2.81325
Η	-3.78689	0.12034	-2.33165
Η	-0.88449	2.42948	2.74619
Η	-1.24086	1.75005	5.04184
Η	-1.93928	0.54158	3.97036
Η	-2.99102	1.68266	4.82317
		Weiter auf de	r nächsten Seite.

Tabelle A 50 Karthesische Koordinaten von **15** (S = 2) in Å (Fortsetzung)

Table A.S. Nathesische Robulnaten von 15 $(3-2)$ in A (10) (36) (20)			
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Н	-1.30341	4.18568	4.44752
Н	-3.03247	4.15560	4.07053
Н	-1.87631	4.71691	2.86280
Н	0.07557	1.08381	-2.87972
Н	-0.40783	2.82774	-4.57846
Н	1.30831	2.88126	-5.00983
Н	0.78262	3.38382	-3.39651
Н	-0.66835	0.36744	-5.05408
Н	0.53364	-0.78793	-4.46565
Н	0.96013	0.39714	-5.71775
Н	3.20348	1.91734	0.61665
Н	5.02366	0.90927	1.86661
Н	5.81511	0.36038	0.38629
Н	4.24591	-0.30797	0.86285
Н	5.21863	3.27659	1.10363
Н	4.48031	3.81240	-0.41044
Н	5.92892	2.80922	-0.44756
Ι	1.14036	0.15621	2.36112
			Tabelle zu Ende.

Tabelle A.50. Karthesische Koordinaten von **15** (S = 2) in Å (Fortsetzung).

Tabe	elle A.51. Karthesisch	e Koordinaten von 16	S(S=2) in A.
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Ni	-0.96125	0.16150	-2.04106
S	-2.06590	0.56114	-0.19649
S	0.20090	1.87113	-1.37768
Fe	0.28136	0.05261	0.60040
Ν	-0.17264	-0.77071	2.49175
Ν	1.94445	0.94583	1.47903
Ν	0.20982	0.04918	-3.67237
Ν	-2.23130	-1.35212	-2.43634
С	-2.62989	-1.90860	-1.12321
С	-3.18869	-0.86177	-0.20568
С	0.36078	-1.30835	-4.21833
С	-0.93231	-2.04821	-4.47639
С	-1.63573	-2.45743	-3.20155
С	1.56022	0.48026	-3.23762
С	1.54394	1.83291	-2.58697
С	-0.37898	0.99188	-4.65213
С	0.41069	1.23054	-5.92607
С	2.48307	0.54783	2.61216
С	1.94731	-0.32052	3.54998
С	0.66770	-0.86107	3.49130
С	2.70784	1.90088	0.76256
С	2.25961	3.23214	0.73297
С	3.00705	4.16863	0.03291
С	4.18288	3.81046	-0.60857
С	4.61274	2.49791	-0.57029
С	3.88244	1.51759	0.09848
С	-1.46919	-1.28813	2.73050
С	-1.73304	-2.65379	2.54214
С	-3.02434	-3.11602	2.78213
С	-4.02874	-2.25773	3.19288
С	-3.75472	-0.91075	3.36682
С	-2.48104	-0.40365	3.14051
С	-3.37803	-0.73077	-3.13901
С	-4.58030	-1.62094	-3.39690
С	-0.63666	-3.60856	2.12918
С	-1.09939	-4.66634	1.13494
С	1.01290	3.62254	1.49041
С	1.32676	3.86674	2.96500
С	-2.16916	1.05670	3.36902
С	-3.31158	1.98958	2.99648
С	4.36624	0.08373	0.09424
С	4.74591	-0.40008	-1.30117
С	-1.73115	1.29314	4.81312
С	-0.02042	-4.29115	3.34958
С	5.54897	-0.10885	1.04130
-		Weiter auf de	er nächsten Seite.

Å

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
<u> </u>	0.28075	4.81229	0.89165
н	6.39071	0.52093	0.73833
H	5.88392	-1.14936	1.02975
H	5 29542	0 15107	2 07014
H	3 45266	0.98184	2.67011
H	0 32119	-1 38232	4 38732
H	2 52824	-0 50674	4.44232
H	0.93509	-1 86878	-3 47765
H	0.96130	-1 26536	-5 13385
H	-2 40599	-3 20646	-3 41681
H	-0.90374	-2 92328	-2 53796
н Н	-3.00524	-2.92320	-4.08616
н Н	-3.67262	0.13964	-2 55161
н Н	2 25126	0.13704	-4.09064
H	1 88015	-0 26135	-2 50562
H	-0 53572	1 93194	-4 12221
H	-1 37209	0.61971	-4 90544
н	-1 32021	1 30109	2.70044
н Н	0 13007	-3 01674	1 64018
н Н	3 53998	-0.54233	0.43894
H	1 39590	1 65635	-5 72919
H	-0 13524	1.00000	-6 54229
H	0.13324	0 32433	-6 52011
H	0.33497	2 76485	1 43825
Н	2 67084	5 19736	-0.00807
H	-4 54658	-0 24181	3 68196
H	-1 59297	-1 50033	-5 15432
H	-0.67246	-2.96859	-5.00739
H	-3.24532	-4.16828	2.64522
H	0.84788	5.74094	1.00348
Н	-0.67317	4,95439	1.40561
H	0.07424	4.65284	-0.16826
H	0.40081	-3.56779	4.04884
H	0.78125	-4.96838	3.04342
H	-0.77357	-4.87592	3.88651
H	-1.71899	-2.31325	-0.68257
H	-3.33796	-2.73521	-1.26813
H	-5.02795	-2.63710	3.37531
H	5.52881	2.22108	-1.08053
H	-2.53318	1.02553	5.50724
H	-1.48041	2.34571	4.97077
H	-0.85268	0.69741	5.06693
H	1.76672	2.98420	3.43155
H	0.41343	4.11709	3.51240
Η	2.02791	4.69853	3.07771
		Weiter auf de	er nächsten Seite.

Tabelle A.51. Karthesische Koordinaten von **16** (S = 2) in Å (Fortsetzung).

317

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Н	-1.78086	-5.38919	1.59289
Н	-0.23630	-5.22181	0.76194
Η	-1.60664	-4.22434	0.27642
Н	1.39991	2.64160	-3.30779
Η	2.48931	2.01347	-2.07352
Η	-4.34108	-2.48392	-4.02091
Η	-5.33682	-1.03791	-3.92548
Η	-5.03464	-1.98143	-2.47277
Η	4.76020	4.55733	-1.14180
Η	-3.28029	-1.26555	0.80116
Η	-4.17783	-0.51793	-0.51722
Η	-3.65025	1.81407	1.97379
Η	-2.97645	3.02750	3.06544
Η	-4.16618	1.88206	3.67056
Η	5.63067	0.11496	-1.68509
Η	3.93356	-0.24851	-2.01183
Η	4.97225	-1.46851	-1.27533
Cl	0.91399	-1.82372	-0.66748
			Tabelle zu Ende.

Tabelle A.51. Karthesische Koordinaten von **16** (S = 2) in Å (Fortsetzung).

Atomart	Y-Koordinaton	V-Koordinaten	7-Koordinaton
NG	0.54670	_1 70511	<u>0 16166</u>
	0.04079	-1.70311	0.10100
5	1.00970	0.15007	0.035266
5 E	-1.08803	-1.346/1	-0.02525
Fe	-0.38676	0.66853	-0.19196
N	-0.69186	1.70113	-1.89312
N	-1.05324	2.21232	0.92537
N	0.20784	-2.92415	1.90941
N	2.09706	-2.75260	-0.80869
C	1.68847	-2.94531	-2.21447
C	0.35022	-3.62614	-2.39724
С	2.98693	-0.43345	-0.99070
С	3.29472	-1.89818	-0.78007
С	2.41469	-4.04250	-0.18374
С	2.38100	-4.04096	1.33725
С	0.98802	-4.16078	1.93836
С	-2.06628	-1.98303	1.64070
С	-1.22907	-3.20507	1.94551
С	0.62072	-1.98631	2.97287
С	0.29087	-2.38297	4.40227
С	-1.23133	2.90276	-1.99066
С	-1.62592	3.67065	-0.89012
С	-1.51464	3.36035	0.47101
С	-0.16636	1.04807	-3.03079
С	1.14415	1.36629	-3.44134
С	1.70189	0.66178	-4.49855
С	0.99266	-0.34508	-5.14024
С	-0.29018	-0.64636	-4.72794
С	-0.89318	0.04161	-3.67688
С	0.17975	2.19657	3.02945
С	-0.99903	1.94511	2.31202
С	-2.11443	1.35566	2.93224
С	-2.01248	0.98460	4.26715
С	-0.84047	1.19379	4.97674
С	0.24039	1.79890	4.36142
Ċ	1.90289	2.43298	-2.70064
Ċ	3.33682	2.65409	-3.13964
Č	-2.30053	-0.30264	-3.28054
Ċ	-3.32356	0.02120	-4.36257
Č	1.32167	2.91992	2.37017
Č	2.69410	2.64574	2.95628
C	-3.37555	1.15524	2.13804
C	-4 51562	0 47304	2.10001
н	2 54207	-0 24723	-1 96834
Н	3 92064	0 13150	-0.94030
Ч	1 01208	_7 75878	-1 53307
11	H. 01070		-1.0007/

Tabelle A.52. Karthesische Koordinaten von **17** (S = 3/2) in Å.

Weiter auf der nächsten Seite.

A tomart	Y-Koordinaton	$\mathbf{V}_{\mathbf{K}}$	7-Koordinatan
	2.7(127	2 00007	
П U	3./013/ 2.40070	-2.00907 1.27627	0.20000
П	3.40272 1.00 27 9	-4.3/03/	-0.55612
п	1.69278	-4.//813	-0.54110
H	2.96010	-4.90487	1.67878
H	2.89521	-3.16148	1.73469
H	0.43145	-4.91131	1.37043
H	1.06564	-4.54/84	2.96409
H	-1.42722	-3.95858	1.17985
H	-1.53008	-3.63099	2.91484
H	-1.92169	-1.20166	2.38792
Н	-3.12137	-2.26483	1.66110
Н	1.63494	-1.95731	-2.67366
Η	2.48119	-3.50112	-2.74105
Η	0.09100	-3.61534	-3.45798
Η	-0.43080	-3.09156	-1.85036
Η	0.35004	-4.66903	-2.07318
Н	1.69414	-1.82813	2.86071
Н	0.17029	-1.01578	2.75673
Н	0.70778	-1.62820	5.07115
Н	-0.78477	-2.41106	4.58504
Η	0.71350	-3.34901	4.68793
С	-1.45308	3.49768	-3.35348
Η	-2.04915	4.63887	-1.11859
С	-1.93676	4.41679	1.45376
Η	-2.55782	0.21693	-2.35776
Η	-2.34865	-1.37035	-3.04498
Η	1.11736	3.99811	2.40946
Η	1.32699	2.66015	1.31062
Η	-3.12258	0.59494	1.23105
Η	-3.71877	2.12812	1.76968
Η	-0.84874	-1.43152	-5.22772
Η	1.44638	-0.89164	-5.95945
Η	-2.69932	4.03943	2.13874
Η	-2.32836	5.29312	0.94060
Η	-1.08732	4.72263	2.06951
Н	-2.86046	0.52608	4.76120
Н	-0.77498	0.89124	6.01605
Н	2.70894	0.89404	-4.82279
Н	1.87494	2.18055	-1.63436
Н	1.35635	3.37951	-2.77195
Н	2.79128	3.00483	3.98394
Н	3.46144	3.14757	2.36293
Н	2.91008	1.57546	2.93906
Н	1.14870	1.97035	4.92609
Н	-0.52799	3.52546	-3.93273
		Weiter auf de	r nächsten Seite.

Tabelle A.52. Karthesische Koordinaten von **17** (S = 3/2) in Å (Fortsetzung).

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Н	-1.85168	4.50737	-3.27677
Н	-2.15727	2.88595	-3.92222
Н	-4.23466	-0.52316	3.21912
Н	-5.37126	0.35647	2.20047
Н	-4.84948	1.04853	3.73589
Н	-3.34316	1.09070	-4.58482
Н	-4.32685	-0.27266	-4.04540
Н	-3.10005	-0.50146	-5.29583
Н	3.93552	1.74531	-3.04059
Н	3.80257	3.42324	-2.52039
Н	3.40203	2.98397	-4.17987
			m 1 11 m 1

Tabelle A.52. Karthesische Koordinaten von **17** (S = 3/2) in Å (Fortsetzung).

Tabelle zu Ende.

A.4.2 DFT-Berechnungen zu Teil III

Die DFT-Berechnungen wurden von Dr. Tibor Szilvási (Budapest University) ausgeführt. Für alle Berechnungen wurde das B3LYP-Funktional verwendet.^[503–505] Der def2-TZP-Basissatz wurde auf alle Atome angewendet, wobei für Schweratome entsprechende Pseudopotentiale berücksichtigt wurden. Für C und H wurde der def2-SVP-Basissatz verwendet.^[493] Optimierte Minimumstrukturen wurden mittels Berechnungen der Schwingungsfrequenzen überprüft, wobei keine imaginären Frequenzen festgestellt wurden. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 09 Revision B.01 ausgeführt.^[494]

NBO Polarisierung s-Charakter *p*-Charakter *d*-Charakter Atom S 36.91% 19.10% 80.07% 0.82% σ -Bindung Ο 63.09% 19.60% 79.61% 0.77% Einsames 79.48%Ο 20.51% 0.02% _ Elektronenpaar Einsames Ο 0.82% 98.88% 0.30% Elektronenpaar Einsames Ο 0.02% 99.67% 0.30% Elektronenpaar

 Tabelle A.53. NBO-Analysen^[457,506,507] der Bindungssituation des O-Atoms in [Ni(bmmp-daco)SO] (20).

Tabelle A.54. NBO-Analysen^[457,506,507] der Bindungssituation des O-Atoms in [Ni(bmmp-daco)*SO*FeBr₂] (21).

NBO	Atom	Polarisierung	s-Charakter	<i>p</i> -Charakter	d-Charakter
a Dia dara a	S	34.28%	18.66%	80.28%	1.05%
0-bindung	0	65.72%	22.26%	77.13%	0.59%
Dative	Fe	8.72%	19.39%	27.10%	53.50%
Bindung	0	91.28%	21.53%	78.35%	0.11%
Einsames	0		55 960/	44 02%	0 110/
Elektronenpaar	0	—	55.60 /6	44.03 /0	0.11/0
Einsames	0		0 42%	00 3/0/	0.22%
Elektronenpaar	0	—	0.42/0	99 .04 70	0.22/0

NBO	Atom	Polarisierung	s-Charakter	<i>p</i> -Charakter	d-Charakter
Dative	S	84.48%	18.78%	80.97%	0.24%
Bindung	Fe	15.52%	22.70%	29.73%	47.57%
Dative	S	73.68%	13.18%	86.26%	0.55%
Bindung	Ni	26.32%	26.12%	48.80%	25.08%
a Binduna	S	47.02%	19.15%	79.80%	1.01%
<i>0-</i> Difidulig	С	52.98%	18.17%	81.77%	0.06%
Einsames Elektronenpaar	S	-	48.96%	50.99%	0.05%

Tabelle A.55. NBO-Analysen^[457,506,507] der Bindungssituation eines S-Atoms in [Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (19).

Tabelle A.56. Mayer Bond Ordnung^[453,454] der S-O-Bindung, NPA^[408]-Ladungen der S-, O-, Ni- und Fe-Atome sowie wichtige Bindungsabstände (in Å) in [Ni(bmmp-daco)*SO*] (**20**, [Ni(bmmp-daco)*SO*FeBr₂] (**21**) und [Ni(bmmp-daco)FeBr₂] (**19**).

	MBO O-Fe	MBO Fe-S	MBO S-O	O charge	S(O)/S charge	Ni charge	Fe charge	S-O bond	S-Fe bond	O-Fe bond	d(Ni-Fe)
20	_	_	1.52	-0.94	0.93/0.12	0.08	_	1.545	_	_	_
21	0.64	0.43	1.34	-0.84	0.90/0.06	0.02	0.36	1.563	2.348	2.041	3.589
19	_	0.43	_	_	0.12/0.12	0.06	0.08	-	2.386	_	2.964

	Tabelle A.57. Karthes	ische Koordinaten vor	n 21 in Å.
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
С	-0.904384	-3.045167	0.932424
С	-1.501349	-2.837899	-0.458746
С	-2.899815	-2.216419	-0.507906
Ν	-2.988472	-0.78233	-0.071822
С	-3.143825	-0.653913	1.424951
С	-2.25711	0.417324	2.067141
С	-2.340967	1.853002	1.541461
Ν	-2.090129	1.978795	0.061537
С	-1.166862	3.120422	-0.26524
С	0.335509	2.82671	-0.170677
С	1.089563	3.918866	-0.950004
Ni	-1.308445	0.21762	-0.614937
S	0.568251	1.219599	-1.08124
Fe	2.154134	-0.430004	-0.038449
Br	4.316112	0.044606	-0.9277
S	-0.477011	-1.626198	-1.454063
О	0.989751	-1.855458	-1.026128
Br	1.702415	-0.742481	2.355868
С	-4.169693	-0.191294	-0.775204
С	-4.486595	1.250646	-0.407126
С	-3.366853	2.247881	-0.667819
С	-1.517851	-4.174461	-1.219299
С	0.884132	2.768463	1.260581
Н	-0.717096	-2.114388	1.480856
Η	0.073393	-3.538188	0.849508
Η	-1.564359	-3.697887	1.52994
Η	-0.494791	-4.567059	-1.313171
Н	-1.936336	-4.069446	-2.232272
Η	-2.115696	-4.923084	-0.672469
Н	-3.234405	-2.240665	-1.555408
Н	-3.620394	-2.825096	0.068694
Н	-5.057029	-0.817534	-0.564338
Н	-3.970234	-0.260268	-1.854698
Η	-5.347352	1.559825	-1.022663
Η	-4.839956	1.320208	0.632074
Н	-3.72199	3.260394	-0.398029
Η	-3.127252	2.261985	-1.741187
Η	-2.874224	-1.614903	1.875667
Η	-4.209484	-0.492297	1.657684
Н	-2.503153	0.443029	3.142914
Η	-1.205934	0.087549	2.013102
Н	-1.578275	2.437753	2.066568
Н	-3.309368	2.321081	1.785121
Н	-1.439648	3.991346	0.360481
Н	-1.377246	3.389355	-1.308572
		TAT	

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Н	0.664864	3.712946	1.790115
Η	1.976036	2.642285	1.240872
Н	0.495759	1.926311	1.846191
Н	0.741563	3.989629	-1.991571
Н	2.166331	3.696514	-0.968276
Η	0.955732	4.901991	-0.466437
			Tabelle zu Ende.

Tabelle A.57. Karthesische Koordinaten von 21 in Å (Fortsetzung).

٦	Tabelle A.58. Karthesi	ische Koordinaten voi	n 19 in Å.
Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten
Br	-1.663104	-0.000485	2.430247
Ni	1.164926	0.000128	-0.638518
Fe	-1.936061	-0.000353	0.004207
S	-0.311143	1.506377	-1.200696
Ν	2.465343	-1.454241	-0.085896
С	0.405483	-2.992942	-0.335995
Br	-4.063777	0.000141	-1.04419
S	-0.310889	-1.506328	-1.200769
Ν	2.465049	1.454689	-0.085696
С	1.926106	-2.812036	-0.446515
Н	2.459811	-3.577581	0.147581
Н	2.191653	-2.973129	-1.499282
С	-0.113195	-3.154584	1.097535
Н	-1.194748	-3.352252	1.087182
Н	0.023902	-2.261526	1.718939
Н	0.380695	-4.014631	1.58435
C	0.009723	-4.235874	-1.152911
н	0 449941	-5 146693	-0.711592
Н	0.340712	-4 158692	-2 199563
Н	-1 08329	-4 358065	-1 153015
C	2 731507	-1 320992	1 392179
н	3 804047	-1 496398	1 580372
Н	2 195905	-2 127204	1 905
C	2 253341	0.00006	2 003076
н	2 556925	0.000007	3.064526
н	1 151079	-0.000007	2 01291
C	2 731257	1 321284	1 392363
с н	2.195513	2 127329	1.002000
Н	3 803769	1 496864	1.580558
C II	3 731529	-1 283248	-0.863522
с и	3 /618/9	-1 200240	-1.028835
н Ц	J.401049 4 302411	-1.52502	-0.657557
C II	4.392411	0.000466	0.570768
с u	5 28261	0.000400	1 22/286
и П	1 80703	0.000398	-1.234380
C II	2 721288	1 28/076	0.444004
С Ц	<i>J</i> 201086	2 14715	-0.805555
11 U	4.391980	2.14713	-0.037210
C II	3.401006	1.324700	-1.920041
С U	1.920040	2.01242	-0.44012
11 U	2.1710/0	2.7/3/20	-1.470000
Γ	2.407007 0.112045	2 15/2	0.140100 1.007046
с u	-0.113003	3.1342 2 2400E0	1.07/740 1.710000
п u	U.UZ3ZI3 1 10E419	2.200730 2.251057	1./17072
п U	-1.170410	3.33103/ 4.01411E	1.00/013
п	0.379989	4.014115	1.363031
		Weiter auf de	er nächsten Seite

Atomart	X-Koordinaten	Y-Koordinaten	Z-Koordinaten	
С	0.008806	4.235951	-1.152297	
Н	0.448597	5.146834	-0.710688	
Н	-1.084256	4.357718	-1.152561	
Н	0.339993	4.159141	-2.198914	
С	0.404874	2.992969	-0.335608	
			Tabelle zu Ende.	

Tabelle A.58. Karthesische Koordinaten von 19 in Å (Fortsetzung).

Danksagung

An erster Stelle gilt mein herzlicher Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Drieß, der es mir ermöglicht hat, ein höchst interessantes und intellektuell herausforderndes Gebiet der Chemie zu erforschen. Ich danke meinem Doktorvater, Mentor und Lehrer für sein Vertrauen in mich, sein stetes Interesse an meiner Arbeit und seine fortwährende Unterstützung. Nicht zuletzt bedanke ich mich für ein hervorragendes, stimulierendes Forschungsumfeld und erstklassige Arbeitsbedingungen.

Bei Prof. Dr. Christian Limberg bedanke ich mich für die Anfertigung des Zweitgutachtens sowie sein kontinuierliches Interesse an meiner Arbeit und hilfreiche, interessante Diskussionen.

Ich danke Prof. Dr. Peter Strasser für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Die Anfertigung meiner Doktorarbeit wäre ohne die wertvolle Kooperation mit großartigen Wissenschaftlern nicht möglich gewesen:

Deshalb gilt mein Dank Dr. Eckhard Bill vom Max-Planck-Insitut für Chemische Energiekonversion in Mülheim a. d. Ruhr für die ⁵⁷Fe-Mößbauer-, EPR und SQUID-Messungen. Ich danke Dr. Eckhard Bill außerdem für bereichernde sowie lehrreiche Diskussionen. Ich danke auch Bernd Mienert für die experimentelle Unterstützung der ⁵⁷Fe-Mößbauer- und SQUID-Messungen.

Ich danke Dr. Tibor Szilvási, Dr. Veronika Hrobárikova, Dr. Peter Hrobárik und Prof. Dr. Martin Kaupp für die Durchführung der theoretischen Berechnungen.

Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Kaim und Vasileios Filippou von der Universität Stuttgart für die freundliche Einführung in spektroelektrochemische Experimente.

Besonderer Dank gilt auch meinen UniCat-Kooperationspartnern:

Ich danke Stefan Wahlefeld für die tolle Zusammenarbeit und Durchführung der Resonanz Raman spektroskopischen Untersuchungen. Außerdem danke ich Stefan - "nordisch by nature" - für unzählige Mittags- und Kaffeepausen, die über viele Durststrecken hinweg geholfen haben.

Darüber hinaus danke ich Dr. Marius Horch, Dr. Ingo Zebger und Prof. Dr. Peter Hildebrandt für die wertvolle Zusammenarbeit und gute wissenschaftliche Diskussionen.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Kallol Ray, Dr. Matthias Schwalbe, Dr. Oliver Lenz und Dr. Lars Lauterbach für ihr Interesse an meiner Arbeit und interessante Diskussionen. Mein Dank gilt auch allen Mitarbeiter*innen der Service-Einrichtungen, Werkstätten sowie Materialien- und Chemikalienausgaben: Dr. Jan-Dirk Epping, Dr. Sebastian Kemper und Samantha Voges (NMR); Paula Nixdorf, Luise Spreer und Dr. Elisabeth Irran (Kristallstrukturbestimmung), Dr. Maria Schlangen und Marc Griffel (MS); Dr. Stephan Kohl, Juana Krone und Franziska Rau (Messzentrum AC/OC); Erik Neumann, Alexander Billig und Edeltraud Böhme (Chemikalien- und Materialausgabe), Alexander White und Andreas Aichholz (Werkstatt), Ralf Reichert und Wiebke Matthes (Glasbläserei), Andreas Eckert und Andrea Hollmann (Abfallentsorgung).

Ich danke Felix Pape, Niklas Thiel und Prof. Dr. Johannes Teichert für die Unterstützung bei der Durchführung von Druckreaktionen und GC-Analysen.

Ich danke Dr. Julia und Dr. Stephan Kohl herzlich für ihre unkomplizierte und zuverlässige Unterstüzung bei allen Fragen rund ums Labor und die Betreuung der Gloveboxen.

Ich danke allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sowie ihre fachliche Unterstützung. Besonderer Dank gilt dem "Rückgrat" unserer Arbeitsgruppe Andrea Rahmel, Mandy Prillwitz und Stefan Schutte, die immer da waren und dafür gesorgt haben, dass "der Laden läuft" und ich mich auf meine Forschung konzentrieren konnte. Bei Stefan Schutte bedanke ich mich außerdem für seine tatkräftige Unterstützung bei der Synthese von Vorläuferverbindungen. Großer Dank gilt Dr. Shenglai Yao für die Aufnahme und Einführung in die Arbeitsgruppe, hilfreiche Diskussionen und Denkanstöße. Ich danke Dr. Mathias Wiechen für die Zurverfügungstellung der LaTex-Vorlage und Anregungen für die grafische Gestaltung dieser Arbeit. Außerdem danke ich Mathias für entspannte Kletterabende. Ich danke Dr. Shenglai Yao, Carsten Walter, André Herrmannsdörfer und Christopher Eberle für die Durchsicht und Korrektur meiner Arbeit. Bei meinem Forschungspraktikanten und Masterstudenten Christopher Eberle bedanke ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit und hoffe, dass er von mir mindestens genauso viel gelernt hat, wie ich von ihm lernen konnte.

Ich bedanke mich beim Forschungsexzellenzcluster *Unifying concepts in catalysis - Uni-Cat* und der *Berlin International Graduate School for Natural Sciences and Engineering - BIG-NSE* für das großzügige Promotionsstipendium. Ich danke Dr.-Ing. Jean-Phillippe Lonjaret für die Koordination und Anregung vieler Aktivitäten der BIG-NSE. Ich möchte auch einen herzlichen Dank an alle Freund*innen und Kolleg*innen der BIG-NSE aussprechen, ohne die die Zeit meiner Doktorarbeit nie zu dem geworden wäre, was sie heute ist. Ihr habt zu einer unvergesslichen und prägenden Erfahrung beigetragen.

Ich danke meiner Chemielehrerin Frau Fuchs, die mir das Tor zur faszinierenden Welt der Chemie aufgestoßen hat.

Ich danke meinen Freunden und meiner Familie, meinen Eltern Annemarie und Herbert Lindenmaier und meiner Frau, besten Freundin und Lebensbuddy Lara Friederichs für ihre fortwährende und so wertvolle Begleitung auf meinem Lebensweg und unverzichtbare Unterstützung in allen Lebenslagen. Es ist so wunderschön, dass es Euch alle gibt - Danke, dass Ihr für mich da seid!

Erklärung über Vorveröffentlichungen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin unter Anleitung von Prof. Dr. Matthias Drieß im Zeitraum vom August 2013 bis Juni 2017 angefertigt. Aus dieser Arbeit sind folgende Vorveröffentlichungen hervorgegangen:

An S-Oxygenated [NiFe] Complex Modelling Sulfenate Intermediates of an O_2 -Tolerant Hydrogenase <u>N. Lindenmaier</u>, S. Wahlefeld, E. Bill, T. Szilvási, C. Eberle, S. Yao, P. Hildebrandt, M. Horch, I. Zebger, M. Driess Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56 (8), 2208-2211.

Ein S-oxygenierter [*NiFe*]-*Komplex als Modell für Sulfenatintermediate einer O*₂-*toleranten Hydrogenase* <u>N. Lindenmaier</u>, S. Wahlefeld, E. Bill, T. Szilvási, C. Eberle, S. Yao, P. Hildebrandt, M. Horch, I. Zebger, M. Driess *Angew. Chem.* **2017**, *129 (8)*, 2243-2247.

Die Verwendung von Teilen dieser Manuskripte in Form von Text und Bild in dieser Dissertation erfolgte mit freundlicher Genehmigung des Verlags *John Wiley and Sons* vom 12. Januar 2017 im Rahmen der Lizenznummern 4061400776950 und 4061400571648.

Nils Lindenmaier und Stefan Wahlefeld haben in gleichem Maße zu den Manuskripten beigetragen und teilen die Erstautorenschaft. Die Beiträge der Co-Autoren gestalteten sich hierbei wie folgt:

Co-Autor	Beitrag zur Veröffentlichung			
Nils Lindenmaier	Synthese und Charakterisierung (XRD, IR, NMR, EA, MS, UV-vis) der Metallkomplexe, Verfassung des Manuskriptes			
	Konzeption und Koordination des Projektes			
Stefan Wahlefeld	Aufnahme und Prozessierung der Resonanz Raman Spektren, Verfassung des Manuskriptes, Konzeption und Koordination des Projektes			
Dr. Eckhard Bill	Durchführung und Auswertung der ⁵⁷ Fe-Mößbauer- sowie SQUID-Experimente, Verfassung des Manuskriptes			
Dr. Tibor Szilvási	Durchführung der DFT-Berechnungen, Verfassung des Manuskriptes			
Christopher Eberle	Synthese der Metallkomplexe			
Dr. Shenglai Yao	Wissenschaftliche Betreuung des Projektes, Verfassung des Manuskriptes			
Prof. Dr. Hildebrandt	Wissenschaftliche Betreuung des Projektes, Verfassung des Manuskriptes			
Dr. Marius Horch	Wissenschaftliche Betreuung des Projektes, Verfassung des Manuskriptes			
Dr. Ingo Zebger	Wissenschaftliche Betreuung des Projektes, Verfassung des Manuskriptes			
Prof. Dr. Matthias Drieß	Wissenschaftliche Betreuung des Projektes, Verfassung des Manuskriptes			

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Nils Lindenmaier, an Eides statt, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst habe. Diese Arbeit hat weder ganz, noch zum Teil einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Des Weiteren erkläre ich, dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Alle benutzten Quellen und Hilfsmittel sind aufgeführt und die Angaben zu den Eigenanteilen bei Co-Autorenschaft sind zutreffend.

Nils Lindenmaier